

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri VINCENT

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

Docteur-Ingénieur

Maître-Assistant à l'Université Claude-Bernard - Lyon

SULFURES DE PHOSPHORE

Soutenue le 28 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. CUEILLERON, Président

R. COHEN-ADAD

J. FLAHAUT

F. POULIQUEN

} Examineurs

Président : M. le Professeur
1er Vice-Président :
2ème Vice-Président :
3ème Vice-Président :

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri VINCENT

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

Docteur-Ingénieur

Maître-Assistant à l'Université Claude-Bernard - Lyon

SULFURES DE PHOSPHORE

Soutenue le 28 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. CUEILLERON, Président

R. COHEN-ADAD

J. FLAHAUT

F. POULIQUEN

} Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri VINCENT

Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès Sciences
Docteur-Ingénieur
Maître-Assistant à l'Université Claude-Bernard - Lyon

SULFURES DE PHOSPHORE



Soutenue le 28 septembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. CUEILLERON, Président
R. COHEN-ADAD
J. FLAHAUT
F. ROULLIERE } Examinateurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M.R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C.GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
Institut régional d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur J. CHANEL
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
Institut universitaire de Technologie I	M. le Professeur L. FEUVRAIS
Institut universitaire de Technologie II	M. J. GALLET
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A ma Femme

*A Monsieur Jean CUEILLERON
Professeur à l'Université Claude Bernard
de LYON*

*Hommage de vive gratitude
et de profond respect.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0010

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-chimie minérale I, associé au C.N.R.S. n° 116, de l'Université Claude Bernard de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur CUEILLERON, que je prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la grande bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mes recherches.

Je tiens à remercier Monsieur COHEN-ADAD, Professeur à l'Université Claude Bernard de LYON, pour les conseils avertis qu'il m'a donnés lors de l'établissement du diagramme de phases, et pour avoir bien voulu accepté de participer à mon Jury de thèse.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me font Messieurs FLAHAUT, Professeur à la Faculté de pharmacie de PARIS, et POULIQUEN, Chef du service thiochimie au centre de recherches de LACQ, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Que tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma sympathie pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma femme qui m'a apporté une aide efficace pour toute la partie cristallographique, pour sa peine et ses encouragements, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici une preuve supplémentaire de mon amour et de ma profonde affection.

AVANT-PROPOS

N'existant pas encore de nomenclature officielle pour les sulfures de phosphore, nous avons utilisé, tout au long de ce mémoire, la dénomination la plus fréquemment utilisée dans la littérature. Elle tient compte du nombre d'atomes de soufre et de phosphore dans la molécule et évite ainsi toute confusion possible.

INTRODUCTION

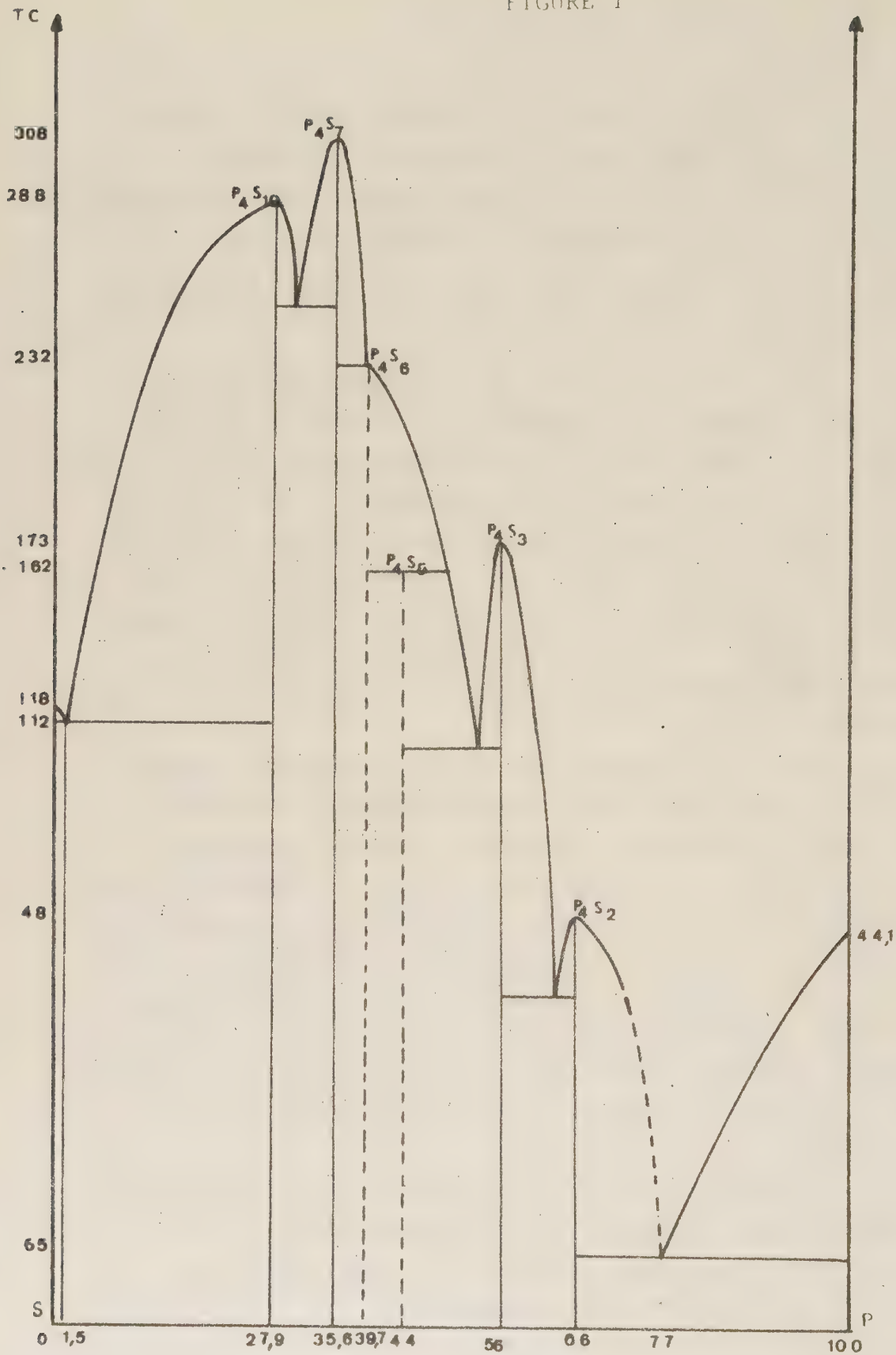
Dès 1740, MARGGRAF (1) remarqua que le soufre réagissait violemment avec le phosphore élémentaire. Peu de temps après, différents auteurs admirent l'existence de combinaisons soufre-phosphore de composition : P_4S , P_2S , P_4S_3 , PS , P_4S_5 , P_8S_{11} , P_2S_3 , P_3S_5 , P_4S_7 , PS_2 , P_4S_9 , P_2S_5 , PS_3 et PS_6 (2).

Ce n'est qu'au début du vingtième siècle que la chimie des sulfures de phosphore fut clarifiée par les travaux de A. STOCK et de ses collaborateurs (3 à 10). Ils montrèrent que la plupart de ces composés n'était en fait que des mélanges ou des solutions de soufre ou de trisulfure de tétraphosphore P_4S_3 dans le phosphore. A. STOCK reconnaît l'existence certaine de trois sulfures de phosphore : le décasulfure de tétraphosphore (P_4S_{10}), l'heptasulfure de tétraphosphore (P_4S_7) et le trisulfure de tétraphosphore (P_4S_3).

Parmi les auteurs qui poursuivirent les travaux de STOCK il faut citer tout particulièrement TREADWELL et BEELI (11) qui ajoutèrent aux trois sulfures précédents : le pentasulfure de tétraphosphore (P_4S_5) et FOERTHMANN et SCHNEIDER (12) qui montrèrent l'existence du disulfure de tétraphosphore (P_4S_2). D'autres sulfures de phosphore ont également été décrits : un disulfure de phosphore $(PS_2)_n$ (2) et deux polymères $(PS)_n$ (14) et $(PS_x)_n$ (15). Tout récemment, au cours de notre travail, un sulfure de composition P_4S_9 vient allonger la liste des sulfures de phosphore (123).

L'existence de ces quatre derniers composés était considérée comme douteuse. Ils n'apparaissent pas sur les diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide établi par FOERTHMANN (12) (cf. figure I, page 2)

FIGURE 1



Certains sulfures de phosphore existent sous plusieurs formes : le trisulfure de tétraphosphore présente une forme allotropique, dite forme de "haute température" (16) et le pentasulfure de tétraphosphore une forme amorphe (17). Aucune modification cristalline n'a été rapportée pour le décassulfure et pour l'heptasulfure de tétraphosphore.

La présence de ces formes allotropiques peut expliquer les différences rencontrées dans les propriétés physiques et chimiques des sulfures de phosphore. Il a été remarqué que, suivant leur préparation, ils se comportent différemment, tant au point de vue cinétique qu'au point de vue réactionnel (17).

Application des sulfures de phosphore

Le décassulfure de tétraphosphore est, parmi ces composés, celui qui a la plus grande importance industrielle. Il sert d'inhibiteur de corrosion pour les huiles lubrifiantes ; dans ce sens, de nombreux brevets couvrent la production d'adjuvants à base de décassulfure et d'alcools, de phénols ou d'hydrocarbures non saturés. Ces adjuvants entrent dans la composition d'huiles utilisées pour la lubrification des moteurs à explosion et à combustion interne, des engrenages, des pistons et des paliers. Ils évitent la formation de calamine dans les cylindres (18) (19) (20) (21). Le décassulfure sert aussi à la fabrication d'insecticides de la famille des thiophosphates : parathion, méthylparathion, malathion, diazinon, systox, etc... Les produits de réaction des alcools, des phénols et de leurs dérivés sur le décassulfure donnent des agents de flottation pour les minerais (22) : les dithiophosphates sont utilisés avec les minerais sulfurés. Le sulfure P_4S_{10} , après réaction avec l'eau ou une oléfine ou une amine rend l'asphalte plus compacte et plus adhérente (23). Ses produits de réaction avec l'ammoniac et avec une cétone augmentent la résistance du caoutchouc aux agents atmosphériques et aux rayons solaires (24,25). Enfin, le décassulfure de tétraphosphore est fréquemment employé pour la réalisation de synthèses organiques, surtout celles des produits thiophosphorés. Il réagit avec

les alcools (26), les phénols, les amines (27), l'acide acétique, les hydrocarbures non saturés (28), les carbures cycliques, etc...

La principale utilisation du trisulfure de tétraphosphore a été la fabrication d'allumettes dites de "cuisine". Cependant, celles-ci sont de plus en plus remplacées par les allumettes de "sûreté". Le trisulfure est peu utilisé en tant que produit intermédiaire en synthèse organique car il réagit moins facilement que le décasulfure et offre l'inconvénient de donner des thiophosphates moins bien définis. Certains de ces thiophosphates ont, toutefois, été préconisés comme adjuvants pour les huiles "haute pression".

Les autres sulfures de phosphore n'ont pas d'application: les réactions avec l'heptasulfure de tétraphosphore sont souvent accompagnées de réactions secondaires indésirables et imprévisibles. On le considère plutôt comme une impureté gênante dans le décasulfure et le trisulfure de tétraphosphore.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés d'abord à l'existence des différents composés phosphore-soufre. Pour cela, nous avons tracé le diagramme d'équilibre solide-liquide du phosphore et du soufre, ce qui nous a permis de confirmer l'existence des sulfures $(PS)_n$ et P_4S_9 , et de montrer que, comme le trisulfure de tétraphosphore, le décasulfure et l'heptasulfure de tétraphosphore peuvent exister sous deux variétés allotropiques. Nous avons établi ensuite le fait que les différences de réactivité présentées par les sulfures pouvaient être expliquées par la présence de ces formes. Nous avons mis en évidence que la vitesse de refroidissement des sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 à l'état de vapeur, ou des sulfures P_4S_7 et P_4S_5 à l'état liquide devait être grande pour obtenir ces nouvelles formes.

Par action du phosphore rouge sur le décasulfure de tétraphosphore nous avons préparé les produits nécessaires à notre étude: P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , $(PS)_n$ et P_4S_3 . Le di-

sulfure P_4S_2 ne peut être préparé qu'à partir de phosphore blanc.

Enfin, nous avons déterminé les enthalpies de formation des différents sulfures de phosphore.

Les difficultés que nous avons rencontrées proviennent du fait que tous les sulfures de phosphore s'hydrolysent rapidement à l'air et qu'ils possèdent des propriétés voisines. Nous avons dû mettre au point des méthodes permettant d'isoler, de purifier, d'analyser et d'étudier ces composés. Nous avons fait appel à la diffraction de rayons X, à la spectrophotométrie infra-rouge, à l'analyse thermique directe ou différentielle.

Les résultats de notre travail sont exposés de la façon suivante :

- I - Dosage des sulfures de phosphore.
 - II - Etude de l'action du phosphore rouge sur le décasulfure de tétraphosphore.
 - III - Diagramme de phases du système phosphore-soufre.
 - IV - Etude des formes allotropiques des sulfures P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_6 , P_4S_3 : mise en évidence de l'importance de leur présence sur la réactivité des sulfures.
 - V - Etude des sulfures P_4S_9 , $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$.
 - VI - Détermination des enthalpies de formation des différents sulfures de phosphore.
- Hypothèse sur la structure moléculaire des sulfures $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$.
- VII - Indications concernant la manipulation des différents composés utilisés.

CHAPITRE I

ANALYSE CHIMIQUE DES SULFURES DE PHOSPHORE

Il existe peu d'indication dans la littérature sur le dosage chimique des sulfures de phosphore. Aussi, nous a-t-il fallu étudier la mise en solution de ces sulfures et le dosage des éléments phosphore et soufre dans les produits résultants de l'attaque.

I - MISE EN SOLUTION

La mise en solution des sulfures de phosphore, en vue de leur dosage, est délicate et souvent incomplète. La difficulté varie d'ailleurs suivant le sulfure utilisé et suivant son état cristallin.

Nous avons constaté que l'oxydation des sulfures de phosphore par les nitrates alcalins, même en présence de carbonate mixte de sodium et de potassium, par les peroxydes alcalins, est extrêmement violente et souvent explosive. Après avoir placé les réactifs dans un creuset de graphite à structure très fine (Carbone-Lorraine), celui-ci est chauffé au rouge au bain de sable. Après refroidissement, le creuset est mis à bouillir à reflux dans de l'acide chlorhydrique concentré, les phosphates passent ainsi à l'état d'acide orthophosphorique et les sulfates à l'état d'acide sulfurique. Nous n'avons jamais obtenu dans ces conditions une oxydation totale des sulfures, de plus il y a des pertes par projection. Nous avons renoncé à cette méthode d'oxydation.

Nous avons envisagé, ensuite, la mise en solution des sulfures de phosphore par attaque par les acides oxydants. Nous avons observé que plus la teneur en soufre du composé est faible, plus l'attaque est facile. Aussi, insisterons nous davantage sur la mise en solution du décasulfure de tétraphosphore.

L'oxydation de 0,4 g du sulfure P_4S_{10} par 10cm^3 d'acide perchlorique est incomplète, même après un traitement à l'ébullition de douze heures. L'action de l'acide nitrique fumant et de l'eau régale transforme quantitativement le phosphore en acide orthophosphorique. La mise en solution est longue cependant (par exemple, pour 0,2 g de P_4S_{10} , elle nécessite cinq à six heures en opérant à l'ébullition); de plus, le soufre n'est pas totalement oxydé au degré d'oxydation +6 : nous avons toujours constaté la présence de soufre à l'état libre dans la solution. Nous avons constaté qu'en présence de brome, l'acide nitrique agit plus rapidement. Nous avons donc opéré ainsi : à 0,2 g de l'échantillon à doser, placé dans un bécher, nous ajoutons 10cm^3 d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone (2 parties de brome pour une partie de CCl_4). Le bécher étant recouvert d'un verre de montre, nous laissons reposer quinze minutes. Puis nous introduisons 10cm^3 d'acide nitrique fumant ($d = 1,49$). Nous laissons réagir à froid tout en agitant de temps en temps la solution. Enfin, nous la portons à douce ébullition jusqu'à élimination totale du brome. Ce traitement est repris deux fois, mais, malgré cela, nous avons toujours observé un très faible résidu de soufre à l'état libre (1 à 3mg).

C'est par la méthode de Carius que nous avons obtenu les meilleurs résultats. Le principe de cette méthode consiste à oxyder le produit par l'acide nitrique concentré, en tube scellé, à des températures variant de 200 à 300 °C (28).

Nous avons mis en solution des échantillons de 0,1 g environ de sulfure de phosphore en opérant de la façon suivante : dans un tube de verre "Pyrex", de 25 cm de longueur et de 2 mm d'épaisseur, fermé à une extrémité et séché par chauffage sous vide, nous introduisons la quantité d'acide nitrique voulu (1cm^3) à l'aide d'un entonnoir capillaire suffisamment long, puis l'échantillon à analyser. Pour éviter que l'attaque ne commence avant la fermeture du

tube (surtout dans le cas du trisulfure de tétraphosphore, lequel s'enflamme au contact de l'acide nitrique fumant), nous avons placé l'échantillon dans un tube de verre mince (long de trois à quatre centimètres) que nous introduisons à l'intérieur du gros tube, le produit est ainsi isolé de l'acide nitrique. Après solidification de l'acide (en trempant le gros tube dans l'air liquide), celui-ci est scellé sous vide, muni d'une gaine métallique puis porté verticalement dans un four. Le traitement thermique a été de 12 à 15 heures, à 150-180 C.

Nous avons constaté que les risques d'explosion du tube sont moindres, si on prend la précaution de l'introduire dans un four froid et d'élever progressivement sa température.

Dans ces conditions, l'oxydation du phosphore et du soufre est totale, il ne reste aucun résidu solide. Une fois le traitement terminé, on laisse le tube se refroidir jusqu'à la température ambiante et on le porte à -40 C environ avant de l'ouvrir. On récupère soigneusement les acides phosphorique et sulfurique résultants de l'attaque en lavant les tubes avec de l'eau distillée.

Par ailleurs , les sulfures de phosphore brûlent à l'air à une température légèrement inférieure à leur température de fusion. La combustion produit de l'anhydride phosphorique et du gaz sulfureux, avec accessoirement une faible quantité de gaz sulfurique. Nous avons utilisé également cette propriété pour mettre en solution les sulfures de phosphore.

La figure II schématise l'appareil qui nous a servi pour cette opération. Les flacons laveurs de Durand contiennent soit une solution d'eau oxygénée titrant 130 volumes, soit une solution d'iode décimale, ces solutions sont destinées à transformer le gaz sulfureux formé en acide sulfurique. Nous introduisons une quantité connue de sulfure de phosphore (environ 0,1 g) au fond du ballon muni de trois tubulures. le débit d'oxygène est réglé de façon à avoir un dégagement bulle à bulle dans le dernier vase de Durand. Le ballon

est alors chauffé (bec Bunsen) jusqu'à inflammation du produit. L'oxygène entraîne les gaz qui sont oxydés dans les flacons laveurs. L'excès d'iode est ensuite déterminé par le thiosulfate. Lors de l'emploi de l'eau oxygénée, l'acide sulfurique formé est dosé par de la soude titrée en présence de phénolphtaléine.

Après refroidissement du ballon, nous introduisons 50 cm³ d'eau distillée au moyen de l'ampoule. Le ballon est abondamment rincé, et la solution de lavage, après addition de quelques cm³ d'acide nitrique concentré, est portée à ébullition. Tout le phosphore se retrouve à l'état d'acide orthophosphorique.

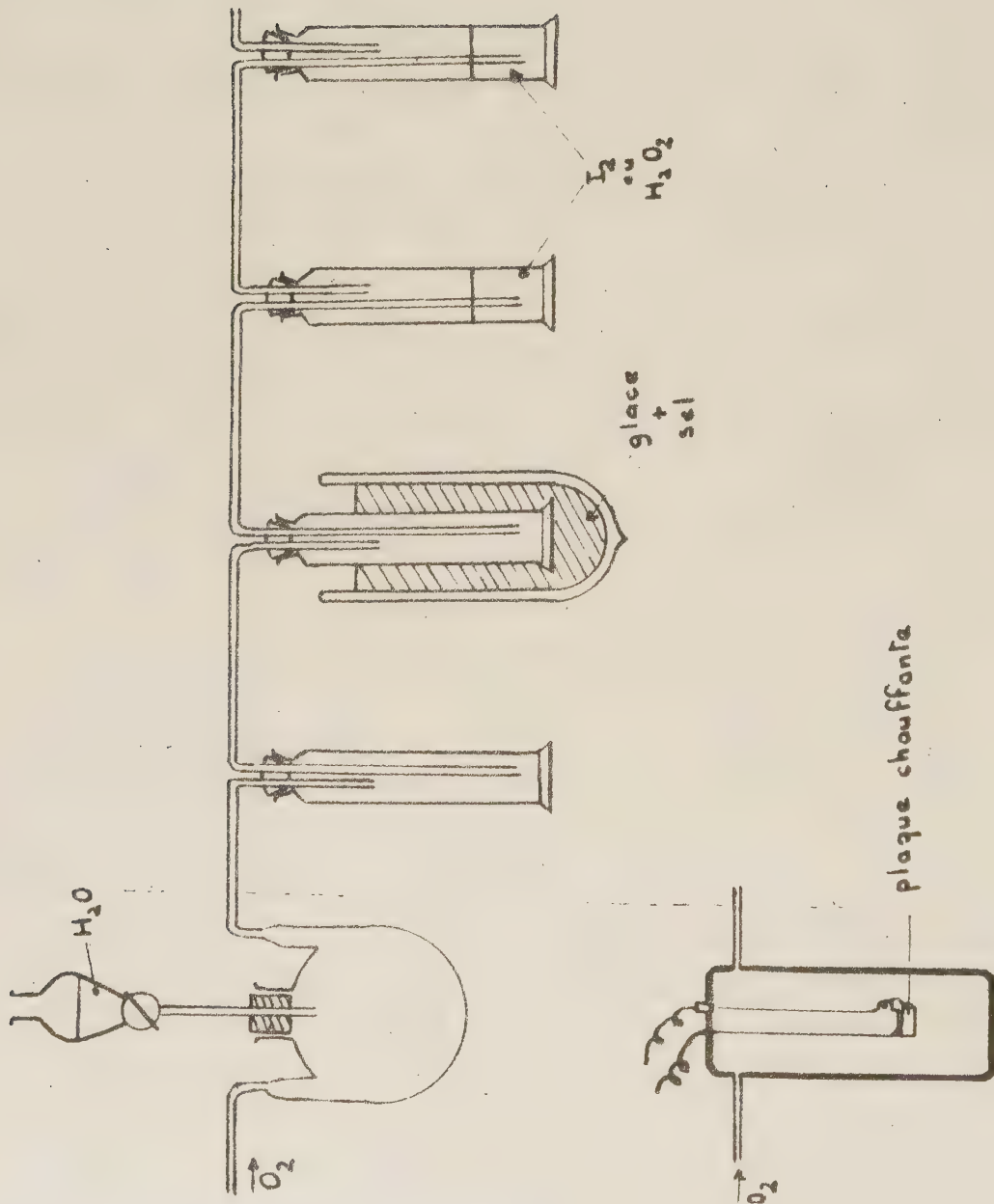
Il nous faut faire quelques remarques : une fois amorcée, la combustion est très rapide et, de ce fait, le gaz sulfureux peut ne pas être oxydé quantitativement en acide sulfurique lors de son passage dans les flacons laveurs. Pour éviter les pertes, nous avons réduit le débit d'oxygène au moment de l'inflammation, et condensé partiellement le gaz sulfureux dans un piège refroidi par un mélange glace-sel. La réaction terminée, le piège est réchauffé progressivement, ce qui permet au gaz sulfureux d'être oxydé totalement par la solution d'iode ou d'eau oxygénée.

Une partie de l'anhydride phosphorique peut être entraînée par le courant d'oxygène. Il faut soigneusement rincer toutes les parties de l'appareil, et l'absence d'acide orthophosphorique doit être vérifiée dans les solutions de lavage.

Au lieu d'un ballon, nous avons utilisé avantageusement une bombe en acier inoxydable (figure II, page 10). Le sulfure de phosphore à analyser est placé dans une coupelle de silice vitreuse. Le chauffage est réalisé au moyen d'une résistance électrique (30 watts) placée sous la coupelle.

Cette méthode par combustion dans un courant d'oxygène est plus rapide que les précédentes, et elle n'avait jamais été employée pour le dosage des sulfures de phosphore. Elle donne de bons résultats à condition de respecter

FIG II



les précautions précédentes.

Au lieu de brûler les sulfures de phosphore dans un courant d'oxygène, nous avons réalisé leur combustion dans une bombe calorimétrique (cf. chapitre VI) contenant de l'oxygène comprimé (45 kg/cm^2). Le produit est mélangé intimement à de l'acide benzoïque, cet acide étant nécessaire pour que l'oxydation soit totale. La combustion est amorcée à l'aide d'un fil de clavecin porté au rouge. Dans la bombe, nous avons introduit préalablement une vingtaine de cm^3 d'eau distillée acidulée par de l'acide nitrique destiné à oxyder quantitativement le phosphore en acide orthophosphorique. Après combustion, la bombe est fortement agitée afin de dissoudre les anhydrides d'acides formés. Après lavage de la bombe, la solution est portée à douce ébullition. Dans ces conditions, l'oxydation du phosphore en acide orthophosphorique et l'oxydation du soufre en acide sulfurique sont totales.

Toujours dans le but de mettre en solution les sulfures de phosphore en vue de leur dosage, nous avons envisagé l'action des alcalis, suivant deux méthodes.

La première méthode a consisté à ajouter en excès une quantité connue d'une solution de soude titrée à un échantillon. Par douce ébullition, le sulfure se dissout en produisant divers thiophosphates de sodium et en donnant lieu à un dégagement de sulfure d'hydrogène. Après refroidissement, nous acidifions au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique titrée (jusqu'à pH 2) et nous faisons bouillir : ceci a pour effet l'hydrolyser les acides thiophosphoriques (moins stables que leurs sels) en acide orthophosphorique. Le sulfure d'hydrogène est recueilli dans une solution d'iode, et l'iode en excès est titré par le thiosulfate. Cette méthode donne de bons résultats pour le dosage du phosphore (à 1 % près environ); mais elle donne des résultats en défaut pour le soufre, car il y a toujours précipitation de soufre libre au cours de l'ébullition en milieu

acide.

La seconde méthode consiste à attaquer un échantillon de sulfure par une quantité connue de soude, juste insuffisante pour neutraliser complètement la première acidité de l'acide orthophosphorique formé par hydrolyse du sulfure. La base facilite la dissolution de la plus grande partie du sulfure de phosphore. Le léger défaut de soude permet à la solution de devenir acide en fin d'attaque, ce qui provoque l'hydrolyse des acides thiophosphoriques. Le volume total de soude employé (volume initial + volume nécessaire pour neutraliser après attaque la première acidité de l'acide orthophosphorique) permet de déterminer la teneur en phosphore de l'échantillon.

II - DOSAGES CHIMIQUES DU PHOSPHORE ET DU SOUFRE

Les attaques précédentes (sauf celles qui consistent à attaquer les sulfures par les alcalis ou à les brûler dans un courant d'oxygène) conduisent à un mélange d'acide orthophosphorique et d'acide sulfurique, et souvent d'acide nitrique. Nous éliminons presque totalement ce dernier par évaporation à sec de la solution.

Nous avons déterminé la teneur en phosphore par la formation du phosphate ammoniaco-magnésien, et la teneur en soufre par précipitation du sulfate de baryum. Cette méthode est très précise mais elle a l'inconvénient d'être très longue.

Au lieu de précipiter le phosphate ammoniaco-magnésien, nous avons dosé, par potentiométrie, l'acide phosphorique au moyen d'une solution de soude titrée. La teneur en phosphore d'un échantillon est alors déterminée à partir du volume de soude utilisé entre les deux premiers points d'équivalence. Nous rappelons que pour l'acide orthophosphorique les pK_A des deux premières acidités sont égaux respectivement à 2,1 et à 7,2, ceci à 25 C. Nous avons constaté que les résultats sont plus précis quand nous précipitons les ions sulfate avant d'effectuer le dosage par la soude,

ceci est sans doute dû au fait que les ions sodium sont facilement adsorbés par le précipité de sulfate de baryum. Cette méthode a une précision de l'ordre de 1 %; elle a été utilisée le plus fréquemment dans notre travail.

La méthode précédente qui consiste à laisser reposer, filtrer, laver, calciner et peser le précipité de sulfate de baryum est longue et délicate. Nous avons mis au point une méthode plus simple et plus rapide, donnant une précision analogue. Nous avons utilisé le fait que la conductivité de la solution contenant les ions phosphate, sulfate et accessoirement nitrate diminue si on précipite les ions sulfate.

Nous avons envisagé la précipitation des ions sulfate par trois groupes de sels différents : les sels de plomb, les sels de calcium et les sels de baryum.

Emploi des sels de plomb

Par addition de nitrate (ou d'acétate) de plomb, à la solution à doser, le phosphate et le sulfate de plomb coprécipitent, et ceci quelque soit l'acidité de la solution. Comme nous connaissons la concentration en ions phosphate de la solution (par potentiométrie par exemple), nous avons pu déterminer la concentration en ions sulfate. Cette méthode faisant intervenir deux dosages différents, n'a qu'une précision assez faible (de l'ordre de 5 %).

Emploi des sels de calcium

La solubilité du sulfate de calcium qui est relativement grande dans l'eau pure est beaucoup plus faible dans des mélanges eau-alcool (I22a). Dans ces conditions, à la solution résultant de l'attaque des sulfures de phosphore, nous avons ajouté un volume équivalent d'alcool éthylique. Les résultats des dosages ne sont cependant pas très reproductibles.

Emploi des sels de baryum

Nous avons étudié, dans la solution d'attaque des sulfures de phosphore, la précipitation du sulfate de

baryum à l'aide du chlorure, du nitrate et de l'acétate de baryum. Les meilleurs résultats ont été obtenus en employant l'acétate de baryum (la conductivité de l'ion acétate est en effet plus faible que celle des ions nitrate ou des ions chlorure).

Le tableau I fournit les valeurs des conductivités équivalentes, à 25 C, des différents ions à envisager (I22b).

TABLEAU I

λ (mhos)	25 C	λ (mhos)	25 C
SO_4^{2-}	80,0	OH^-	197,6
NO_3^-	71,4	H^+	349,8
CH_3COO^-	40,9	Ba^{++}	63,6
Cl^-	76,5	Na^+	50,1

L'influence de l'acidité de la solution sur la précipitation des ions, donc sur les résultats des dosages est grande:

En milieu acide, la précipitation du sulfate de baryum est spécifique, mais les ions acétate réagissent avec les protons pour former l'acide acétique, acide très faible et peu dissocié, l'acidité de la solution augmente donc par addition d'acétate de baryum. A cause de la très grande conductivité des protons, la variation de la résistance de la solution, due à la disparition des ions sulfate, ou à l'apparition des ions baryum est faible en valeur relative. Dans ce cas, la courbe représentant la conductivité de la solution en fonction du nombre de cm^3 d'acétate de baryum ajoutés est difficilement exploitable : on obtient deux droites de pente

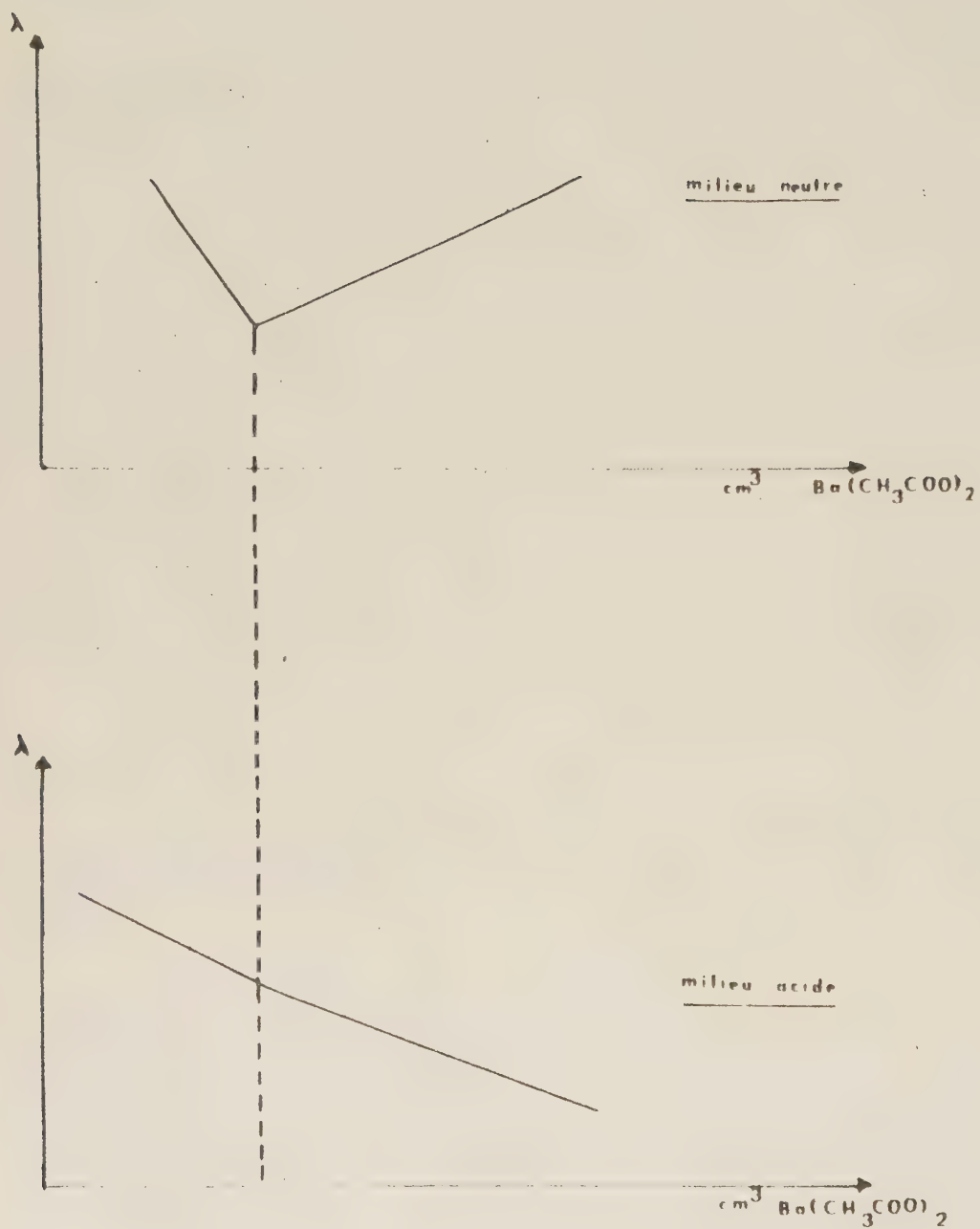
voisine dont le point d'intersection est mal défini (figure III, page 16). La précision du dosage est de l'ordre de 5 %.

En milieu neutre ou basique, les ions acétate restent à l'état d'ions en solution ; les ions phosphate sont alors gênant, le phosphate de baryum précipitant en milieu faiblement acide (dès $\text{pH} = 5,5$). Le dosage des ions sulfate est effectué ainsi : après neutralisation, par une solution de soude titrée, des deux premières fonctions de l'acide orthophosphorique, on précipite les ions phosphate à l'état de phosphate d'argent par addition du nitrate d'argent. Les ions argent (I) en excès peuvent former de l'acétate d'argent peu soluble, faussent le résultat, ils sont éliminés alors à l'état d'oxyde insoluble (Ag_2O) en ajoutant à la solution de la soude concentrée (Ag_2O précipite à pH 11 à 12). Après filtration, la solution ne contient plus que des ions sulfate, hydroxyle, nitrate et sodium. Elle est neutralisée (à $\text{pH} = 7$) au moyen d'une solution d'acide nitrique diluée : la conductivité de la solution diminue et la formation d'hydroxyde de baryum est évitée au cours du dosage. Dans ces conditions, les courbes représentant la variation de la conductivité équivalente en fonction du nombre de cm^3 d'acétate de baryum présente un point anguleux très net (figure III). Cette méthode qui consiste à suivre par conductimétrie la précipitation des ions sulfate par l'acétate de baryum titré est rapide et donne une précision de l'ordre de 1 %.

RESULTATS

Nous avons résumé dans le tableau II les résultats des dosages du décasulfure de tétraphosphore réalisés à l'aide des différentes méthodes précédentes (les pourcentages théoriques étant $\text{P} = 27,9 \%$ et $\text{S} = 72,1 \%$).

FIG III



Essais	Méthode de dosage	Poids P_4S_{10} g	%P	% S		Bilan total P+S %
				$BaSO_4$	conduc- timétrie	
I	$HNO_3 + Br_2$	0,2616	27,3	70,8	-	98,4
2		0,0895	27,9	-	70,5	98,4
3	Carius	0,0594	27,9	71,0	-	98,9
4		0,0951	28,0	-	71,2	99,2
5	oxydation par O_2	0,1034	28,0	73,0	-	101,0
6	oxydation par O_2 sous	0,1397	27,7	-	71,7	99,4
7	pression	0,1332	27,8	71,0	-	98,8
8	attaque par les alcalis	0,7263	27,7	Pas d'ions SO_4^{--} dans la solution dosage de H_2S dégagé		

CONCLUSION

L'analyse des sulfures de phosphore est très difficile, le dosage du soufre étant particulièrement délicat.

Pour des analyses rapides, on peut se contenter de doser le phosphore en attaquant l'échantillon par l'acide nitrique fumant sous reflux, ou par les alcalis.

Par contre, pour pouvoir effectuer une analyse complète, nous avons mis au point deux méthodes de mise en solution : la première méthode utilise l'acide nitrique fumant sous pression, la seconde méthode utilise la combustion dans un courant d'oxygène ou dans l'oxygène sous pression. Nous avons montré que le mélange d'acide orthophosphorique et d'acide sulfurique peut être dosé soit par précipitation des ions sulfate et phosphate, soit par précipitation des ions sulfate et par dosage potentiométrique de l'acide orthophosphorique, soit encore par dosage potentiométrique de l'acide orthophosphorique en présence de nitrate d'argent suivi d'un dosage des ions sulfate par conductimétrie.

Les trois méthodes de dosage donnent une précision analogue, de l'ordre de 1 à 2 %. Nous avons cependant utilisé de préférence la méthode qui consiste à précipiter le sulfate de baryum et à doser par potentiométrie l'acide orthophosphorique.

CHAPITRE II

PREPARATION DES SULFURES DE PHOSPHORE P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 A PARTIR DU SULFURE P_4S_{10} ET DU PHOSPHORE ROUGE

I - GENERALITES

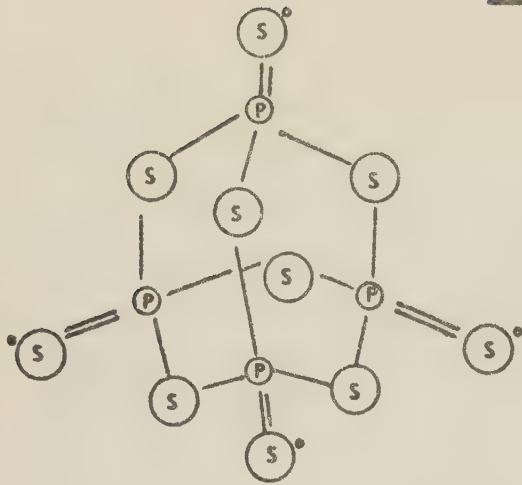
Pour obtenir les sulfures de phosphore P_4S_7 , P_4S_5 , et P_4S_3 , dont les structures sont représentées sur la figure IV, (page 20) et dérivent de celle du phosphore blanc tétraédrique (voir chapitre VI, figure XXXI page 176), nous avons mis au point une méthode de préparation à partir de phosphore rouge et de décasulfure de tétraphosphore P_4S_{10} , qui est un produit industriel peu coûteux.

Les principales propriétés physiques de ces sulfures de phosphore, données dans la littérature, sont résumées dans le tableau III. Seules quelques rares constantes thermodynamiques concernant ces composés sont connues, nous n'avons donc pas pu calculer la variation d'énergie libre, mais seulement la variation d'enthalpie lors de la réaction :



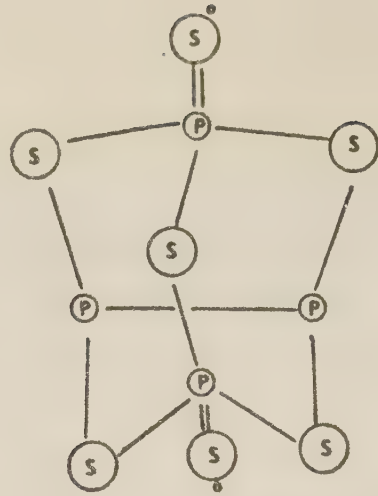
avec $x = 7, 5$ ou 3

FIGURE IV



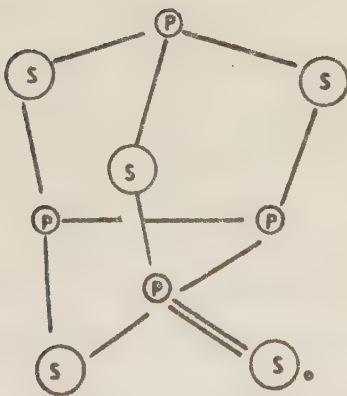
Décasulfure de tétraphosphore

$P=S^{\circ} : 1,95 \pm 0,015 \text{ \AA}$
 $P-S : 2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 $P-S-P-S-P-S = 109,5^{\circ}$



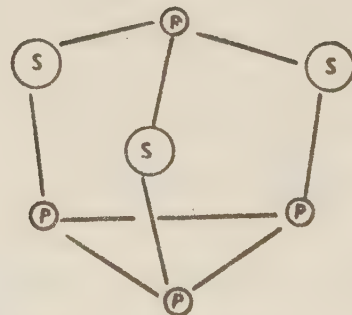
Heptasulfure de tétraphosphore

$P=S^{\circ} : 1,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $P-S : 2,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $P-S : 2,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $S^{\circ}-P-S = 107^{\circ} - 114^{\circ}$
 $S-P-S = 109,5^{\circ}$
 $S-P-S = 102^{\circ}$



Pentasulfure de tétraphosphore

$P=S : 1,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $P-S : 2,08 \text{ \AA} \text{ à } 2,19 \pm 0,025 \text{ \AA}$
 $P-P : 2,21 \pm 0,025 \text{ \AA}$
 $S^{\circ}-P-S = 114^{\circ}$
 $S^{\circ}-P-P = 128^{\circ}$
 $P-S-P-S-P-S-S-P-P = 100^{\circ}-107^{\circ}$
 $P-P-P = 87^{\circ}$



Trisulfure de tétraphosphore

$P-S : 2,090 \pm 0,005 \text{ \AA}$
 $P-P : 2,235 \pm 0,005 \text{ \AA}$
 $S-P-S = 99,4^{\circ}$
 $P-S-P = 103,0^{\circ}$
 $S-P-P = 103,1^{\circ}$
 $P-P-P = 60,0^{\circ}$

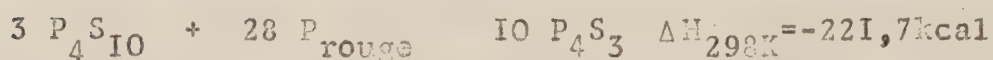
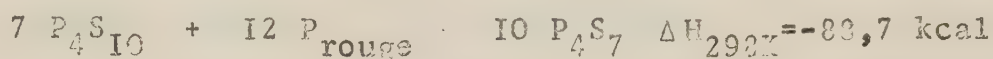
TABLEAU III

Principales propriétés des sulfures de phosphore

	P_4S_{10} normal	P_4S_7 normal	P_4S_5	P_4S_3 forme de "basse tem- pérature"	P_4S_3 forme de "haute tem- pérature"
Température de fusion C	288 ± 1	308 ± 1	Se décom- pose		174 ± 1
Température d'ébullition C	514 ± 2	529 ± 2	Se décom- pose	407 ± 2	
Masse molai- re	444,54	348	284	220,09	
Densité à 17 C	2,09	2,19	2,17 25 C	2,08	
Couleur	Jaune	Jaune blanc	Jaune	Jaune	Jaune oeuf
Structure cristalline	tricli- nique	monocli- nique	monocli- nique	orthorhom- bique	inconnue
Solubilité dans CS_2 g/100 g	17 C 0,22 0 C 0,181 -20C 0,083	0,029 à 17C	comprise entre P_4S_3 et P_4S_7	17 C 71,4 0 C 19,0 20 C 7,93	très faible
Température de transition C					39 ± 1
Tension de vapeur Log P =	$-4660+8.80$ T	$-4900+8.98$ T		$-3320+7.78$ T	
Dimensions de la maille	$a=9,072 \text{ \AA}$ $b=9,199 \text{ \AA}$ $c=9,236 \text{ \AA}$ $\alpha=92,58^\circ$ $\beta=100,90^\circ$ $\gamma=110,18^\circ$	$a=8,895 \text{ \AA}$ $b=17,44 \text{ \AA}$ $c=6,779 \text{ \AA}$ $\alpha=92,73^\circ$	$a=6,412 \text{ \AA}$ $b=10,903 \text{ \AA}$ $c=6,694 \text{ \AA}$ $\alpha=111,66^\circ$	$a=13,671 \text{ \AA}$ $b=10,597 \text{ \AA}$ $c=9,660 \text{ \AA}$	

	P_4S_{10} normal	P_4S_7 normal	P_4S_5	P_4S_3 forme de basse tem- pérature	P_4S_3 forme de haute tem- pérature
Nombre de molécules par maille	2	4	2	8	
Groupe spacial	$P \bar{I}$	$P2_{I/n}$	$P2_I$	Pnmb	
Chaleur de formation Kcal/mole	- 73,7	- 65,7		- 36,8 - 29,4	
Chaleur de fusion	19 cal/g				
Chaleur de vaporisation en Kcal/ mole	$21,3 \pm 0,6$	$22,4 \pm 0,6$		$15,2 \pm 0,4$	
Entropie 298,15 K en cal/degré	91,24			48,6	
Entropie va- porisation en Kcal/ mole	$27,2 \pm 1,2$	$27,9 \pm 1,0$		$22,4 \pm 0,7$	
Chaleur spécifique	0,3 cal/ g/C				

Pour ce calcul, nous avons admis les valeurs des enthalpies de formation que nous avons déterminées (cf. chapitre VI), valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles publiées antérieurement par d'autres auteurs (12, 105). Nous obtenons ainsi :



Ces résultats prouvent que ces diverses réactions sont exothermiques, ils nous permettent de penser que celles-ci sont possibles. En fonction de ceci, nous avons synthétisé les sulfures de phosphore en utilisant :

a) du phosphore rouge mis à notre disposition, lors de nos essais, par les Ets. COIGNET. Sa composition est la suivante :

P total	98-99,5 %
Alumine	max. 0,3 %
Fer	max. 0,1 %
Silice	max. 0,5 %
P blanc	néant

b) du décasulfure de tétraphosphore qui nous a été fourni soit par les Ets. MERCK soit par les Ets. COIGNET. Il se présente sous forme d'une poudre jaune soufré. Cette couleur est très sensible aux impuretés, par exemple 0,1 % de sulfure de fer ou de très faibles quantités de matières organiques lui donne une coloration gris foncé. Ces produits commerciaux n'ont pas une composition fixe. Ainsi, l'analyse chimique du sulfure fourni par les Ets. COIGNET est la suivante :

P	= 27,6 à 28,4 %
S	= 71,5 à 72,0 %
fer	= 0,05 %
insoluble dans l'ammoniac	: 0,05 %

Le soufre libre et les sulfures de phosphore étant solubles dans l'ammoniaque concentrée, l'insoluble dans l'ammoniaque correspond aux impuretés métalliques ou organiques du sulfure de phosphore. Le dosage de ces impuretés s'effectue de la façon suivante : dans un bécher de 600 cm³, nous ajoutons 50 cm³ d'ammoniaque concentrée et 125 cm³ d'eau distillée à 15 grammes de décassulfure de tétraphosphore. Nous recouvrons le bécher d'un verre de montre. Le mélange s'échauffe. Après dissolution du soufre et du sulfure, nous filtrons sur un creuset de verre fritté (porosité n° 4). Nous lavons le bécher et le creuset avec une solution d'ammoniaque environ normale. Le creuset de verre fritté est séché à 1° étuve à 110 C, et est pesé après refroidissement.

A partir de ces matières premières, pour préparer les divers sulfures de phosphore, nous opérons ainsi : nous introduisons un mélange intime de 3 grammes environ de sulfure P_4S_{10} et de phosphore rouge dans un tube de pyrex de 15 cm de long et de 1,4 cm de diamètre. Nous opérons un traitement thermique approprié dans une atmosphère de gaz inerte (argon ou azote) ou dans un vide de 10^{-2} torr, puis les tubes réactionnels sont ouverts dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote sec ; les produits obtenus sont caractérisés par leur spectre de diffraction de rayons X, sans jamais avoir été au contact de l'humidité atmosphérique.

A 20 C, nous n'avons observé aucune réaction entre le phosphore rouge et le décassulfure de tétraphosphore. A 120 C, la vitesse de la réaction est encore extrêmement faible : après sept jours de traitement la transformation du sulfure P_4S_{10} n'est pas totale ; l'utilisation de sulfure plus réactif, obtenu par trempe à partir de l'état fondu ne modifie que peu la vitesse de la réaction solide-solide. A une température supérieure à la température de fusion du sulfure P_4S_{10} , soit 288 C, nous sommes alors en présence d'une réaction solide-liquide, qui est, elle, rapide et totale.

Suivant la teneur en phosphore du mélange utilisé, nous avons pu préparer, par cette méthode, les sulfures de phosphore : P_4S_3 , P_4S_5 et P_4S_7 . Par contre, nous n'avons pas pu obtenir le sulfure P_4S_2 dans ces conditions.

II - PREPARATION DU TRISULFURE DE TETRAPHOSPHORE

Le trisulfure de tétraphosphore, P_4S_3 , connu aussi sous le nom de sesquisulfure de phosphore, fut découvert en 1864 par LEMOINE, étudié par STOCK (7) et par TREADWELL et BEELI (11). Il est préparé généralement par chauffage d'un mélange de soufre et de phosphore rouge en excès (7), ou de soufre et de phosphore blanc à une température supérieure à 180 C (32). Ce trisulfure a aussi été préparé par action des phosphines sur le soufre, ou sur le chlorure de thionyle $SOCl_2$, ou encore sur le chlorure de pyrosulfuryle S_2Cl_5 (83,84,85,86).

La détermination de sa structure a fait l'objet d'un certain nombre de publications (87,88,89,90) ; il cristallise dans le système orthorhombique avec 8 molécules par maille. Ses principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau III (page 21).

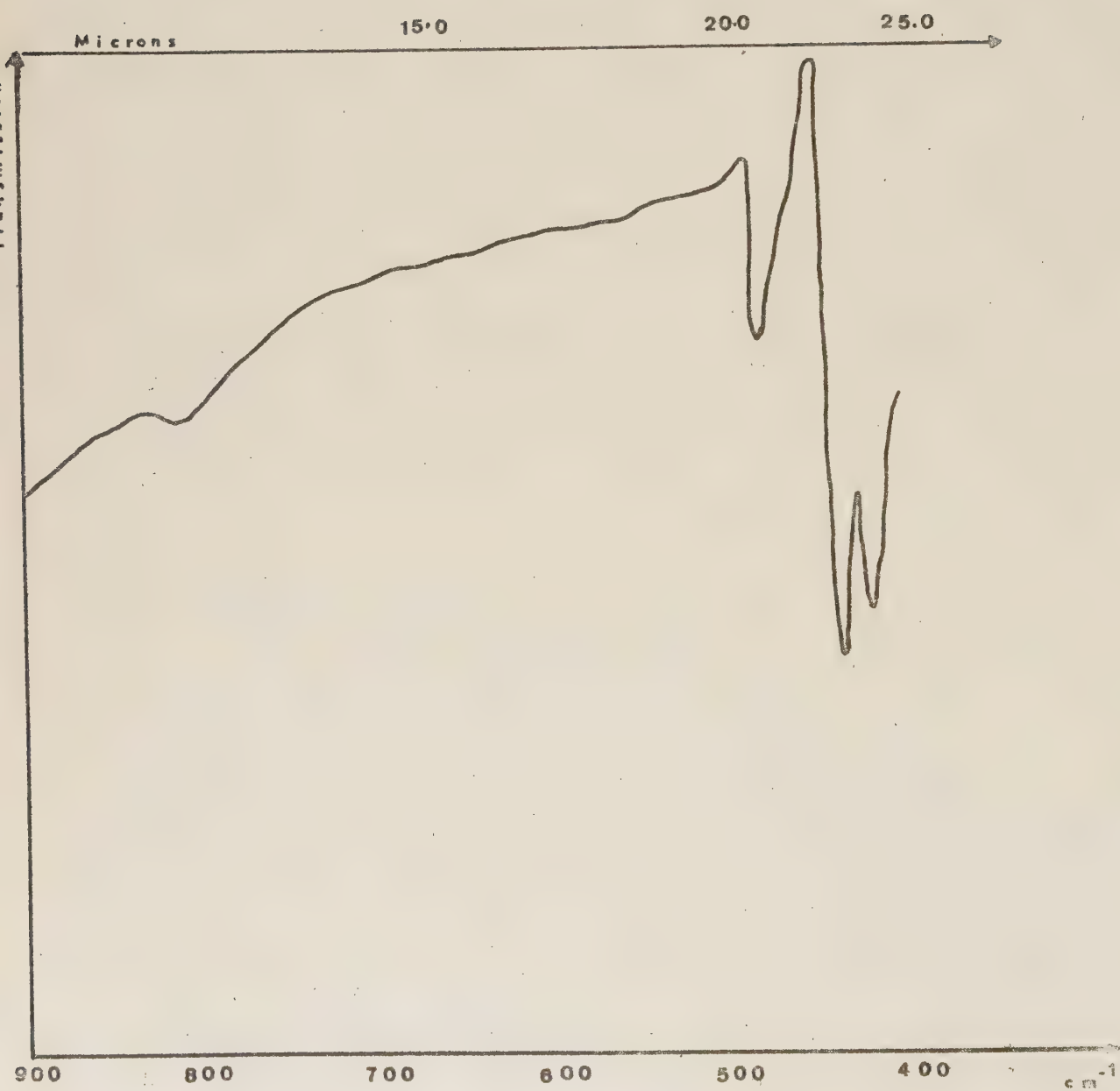
Nous avons préparé le trisulfure de tétraphosphore en faisant réagir à 300 C, en tube scellé, du phosphore rouge sur du décasulfure de tétraphosphore :



Le trisulfure P_4S_3 ainsi obtenu est orthorhombique. C'est sa forme stable, dite forme de basse température. En opérant avec un mélange stoechiométrique des réactifs, la réaction est totale. Nous n'avons pas observé dans le trisulfure, ainsi préparé, la présence d'autres sulfures, ceci en examinant son spectre de diffraction de rayons X. Ce résultat nous a été confirmé par spectrophotométrie infra-rouge (figure V, page 26) en opérant avec des pastilles de bromure

FIG V

Spectre infra-rouge de P_4S_3



de potassium contenant 2 % de trisulfure de tétraphosphore, et un spectrophotomètre 337 PERKIN-ELMER à double faisceau, qui permet d'obtenir des spectres d'absorption entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Le spectre présente trois bandes d'absorption situées à 485, 440 et 423 cm^{-1} . L'absence de bande de vibration dans la région caractéristique de la liaison P=S ($690\text{--}670\text{ cm}^{-1}$) nous assure de la pureté du sulfure P_4S_3 : le trisulfure de tétraphosphore étant le seul sulfure de phosphore à ne pas posséder de telles liaisons (cf. figure IV, page 20).

Dans le tableau IV (page 28), nous donnons les valeurs des distances interréticulaires que nous avons mesurées en comparaison avec celles trouvées dans le fichier ASTM. Nous avons déterminé les valeurs des intensités à l'aide du microdensitomètre JOYCE MK III CS.

En opérant avec un excès de phosphore, le sulfure P_4S_3 est facilement séparé du phosphore rouge par sublimation ou par extraction par le sulfure de carbone.

La méthode de préparation que nous avons mise au point à partir du mélange de décasulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge, permet donc l'obtention du trisulfure de tétraphosphore exempt de soufre libre, ce dernier étant très difficile à éliminer, à cause de sa tension de vapeur et de solubilité voisines de celles du sulfure P_4S_3 .

III - PREPARATION DE L'HEPTASULFURE DE TETRAPHOSPHORE

Ce composé répond à la formule P_4S_7 . Il fut préparé et étudié par STOCK (6,7,8) qui signale les méthodes de préparation suivantes : combinaison directe de phosphore et de soufre à température élevée, ou chauffage d'une solution de trisulfure et de décasulfure de tétraphosphore dans

43

d trouvés	I/Io	d _{ASTM}
6,32	9	6,4
5,75	31	5,8
5,27	14	
4,95	100	4,95
4,81	38	4,80
4,62	32	4,62
4,39	11	4,39
4,19	7	4,19
3,66	5	3,69
3,45	13	3,44
3,13	40	3,15
3,00	31	3,00
2,78	24	2,78
2,74	30	2,74
2,70	30	2,69
2,62	10	2,61
2,54	9	2,54
2,47	11	2,46
2,39	7	2,38
2,28	5	2,28
2,22	4	2,21

le sulfure de carbone à 100 C. L'heptasulfure peut aussi être préparé en solution dans le naphthalène en chauffant le mélange de trisulfure de tétraphosphore et de soufre (51). Enfin, plus récemment, une autre préparation a été mentionnée (93) : par exposition à la lumière d'une solution de soufre et de phosphore blanc (ou d'iodure de phosphore P_2I_4) dans le sulfure de carbone, l'heptasulfure P_4S_7 précipite au bout de plusieurs jours. Toutes ces préparations n'ont été utilisées qu'à l'échelle du laboratoire.

Les différentes propriétés connues sont résumées sur le tableau III (page 21) et la figure IV (page 20). L'heptasulfure cristallise dans le système monoclinique.

Nous avons préparé de façon originale cet heptasulfure par chauffage à 450 C, en tube scellé sous vide, d'un mélange de décasulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge pris dans le rapport stoechiométrique ou avec un léger excès de phosphore rouge de l'ordre de 1 % :



La réaction est rapide à une température supérieure à la température de fusion de l'heptasulfure (303 C).

Nous avons observé que les échantillons devaient être refroidis lentement jusqu'à la température ambiante (par exemple, pour deux grammes de produit, le refroidissement a été de sept heures). L'importance de la vitesse de refroidissement est grande. Comme nous le verrons dans le chapitre V suivant, en effet le système cristallin du produit obtenu après trempe est différent de celui de l'heptasulfure normal, monoclinique.

Pour des raisons de purification, il est préférable d'opérer avec un léger excès de phosphore rouge, le produit étant ensuite purifié par sublimation.

Le dosage chimique conduit au résultat suivant :

TABLEAU V : P_4S_7 monoclinique

d trouvés	I/I ₀	d _{ASTM}
7,9	25	7,9
6,3	58	6,4
5,6	29	5,4
5,3	49	5,3
5,0	28	5,0
4,85	39	4,87
4,65	19	4,65
4,41	67	4,41
3,93	16	3,95
3,55	17	3,55
3,36	24	3,38
3,09	51	3,10
2,92	100	2,90
2,87	10	2,85
2,79	16	2,80
2,74	20	2,74
2,66	63	2,66
2,57	32	2,58
2,42	13	2,44

	% P	% S
théoriques	35,6	64,4
dosés	35,5	64,2

Sur le tableau V (page 30), nous avons indiqué les valeurs des distances interréticulaires du sulfure P_4S_7 synthétisé et purifié, en comparaison avec celles fournies par le fichier ASTM. Nous avons déterminé les valeurs des intensités par densitométrie.

Par ailleurs, nous avons amélioré la méthode de préparation de l'heptasulfure de tétraphosphore signalée par H. FALLIUS (93), en 1963, qui consistait à faire réagir très lentement, sous l'action de la lumière, le phosphore blanc sur le soufre, en solution dans le sulfure de carbone. Par addition de traces d'iode à une telle solution, nous avons constaté que le sulfure P_4S_7 précipite en moins de 24 heures. Sans ce catalyseur, la vitesse de la réaction est beaucoup plus faible : dans les mêmes conditions de température, de concentration en phosphore et en soufre, et de temps, la solution, en l'absence d'iode n'est que légèrement trouble, la précipitation totale nécessite plusieurs jours.

IV - PREPARATION DU PENTASULFURE DE TETRAPHOSPHORE

Le pentasulfure de tétraphosphore, P_4S_5 , a été préparé pour la première fois par R. BOULOUCH, en 1904, par action de la lumière, pendant plusieurs jours, sur une solution de phosphore blanc et de soufre dans le benzène (96). Son étude a été reprise, en 1935, par W.D. TREADWELL et C. BEELI, qui l'ont obtenu à partir d'une solution de trisulfure de tétraphosphore et de soufre dans le sulfure^{de} carbone, en présence de traces d'iode comme catalyseur (II).

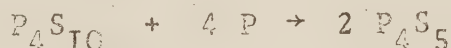
Ce composé se décompose vers 160 C suivant la réaction:



Des études cristallographiques ont montré que le pentasulfure cristallise dans le système monoclinique (99, 100). Sa structure moléculaire est représentée sur la figure IV (page 20).

Les propriétés physiques sont résumées dans le tableau III (page 21).

Nous avons réussi à préparer ce composé en chauffant un mélange de décasulfure et de phosphore rouge pris dans le rapport stoechiométrique :



Par chauffage du mélange solide à une température inférieure à la température de décomposition, c'est-à-dire inférieure à 160 C, nous n'avons pas obtenu de pentasulfure de tétraphosphore, même après sept jours de traitement à 120 C. La réaction n'est pas complète et conduit à un mélange contenant principalement du phosphore rouge, du décasulfure et de l'heptasulfure de tétraphosphore.

Par chauffage à des températures supérieures à la température de fusion du P_4S_{10} soit 288 C, le problème se complique du fait que le produit obtenu reste très longtemps à l'état visqueux (plusieurs mois). Ce phénomène de retard à la cristallisation est observable pour des échantillons de composition en phosphore comprise entre 40 et 54 %. Ce fait a été également signalé plusieurs fois dans la littérature pour de telles compositions. Nous n'avons observé aucune cristallisation même après l'action du froid (-190 C) et la lumière. Par contre, nous avons réussi à accélérer la cristallisation par addition de quelques cristaux d'iode au mélange réactionnel. Nous avons opéré de la manière suivante : un mélange intime de trois grammes de décasulfure de tétraphosphore et de phosphore, auquel on a ajouté quelques cristaux d'iode (environ 2 %), est chauffé à 350 C en tube scellé. Au bout de quinze heures, le tube réactionnel est refroidi

lentement à raison de trente degrés à l'heure. Dans ces conditions, l'échantillon est parfaitement cristallisé dans la plupart des cas, mais souvent il reste plus ou moins pâteux. Cette méthode de cristallisation n'est donc pas toujours reproductible, de plus elle présente l'inconvénient de souiller le sulfure P_4S_5 .

Nous avons abandonné cette méthode lorsque nous nous sommes aperçu que le sulfure de carbone provoque toujours une cristallisation rapide du produit visqueux. Après traitement thermique du mélange de sulfure P_4S_{10} et de phosphore et refroidissement, nous ajoutons quelques cm^3 de sulfure de carbone à l'échantillon visqueux. Immédiatement la cristallisation de la partie en contact avec le sulfure de carbone est observée : il se forme de fins cristaux jaunes. La cristallisation de la totalité du mélange est réalisée en agitant toute la masse du produit dans le solvant pendant une à deux minutes. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation sous vide.

L'examen des spectres de DEBYE-SCHERRER du produit ainsi obtenu est parfaitement analogue à celui du fichier ASTM, et il nous montre ainsi la seule présence du pentasulfure de tétraphosphore (tableau VI, page 34).

Remarque : Le pentasulfure à l'état visqueux présente pratiquement le même spectre d'absorption infra-rouge que le produit cristallisé, la seule différence rencontrée est la présence d'une bande à 620 cm^{-1} de faible intensité.

TABLERAU VI

P_4S_5 monoclinique

d	I
6,2	m
5,4	F
5,2	F
4,85	TF
4,00	f
3,87	f
3,68	f
3,56	f
3,40	f
3,30	f
3,08	F
2,88	F
2,75	f
2,68	m
2,57	m
2,43	m
2,32	f
2,15	f

V - ESSAI DE PREPARATION DU DISULFURE DE TETRAPHOSPHORE

En 1965, FOERTHMAN signale l'existence d'un sulfure de phosphore répondant à la formule P_4S_2 (IOI), à fusion congruente (T.F = 43 ± 2 C). Cependant, il ne donne pas de méthode de préparation de ce nouveau sulfure. Il confirme l'existence de ce disulfure en traçant le diagramme de phases phosphore-soufre (12).

L'existence d'un tel composé est en contradiction avec tous les travaux antérieurs (5) qui affirment qu'aucun sulfure plus riche en phosphore que le trisulfure ne peut

être préparé.

Devant ces résultats différents, nous avons essayé de préparer le disulfure de tétraphosphore P_4S_2 .

1 - A partir du décāsulfure (ou de trisulfure de tétraphosphore, ou de soufre) et de phosphore rouge

Le mélange tel que le rapport atomique P/S soit égal à 2 est chauffé sous vide, en tube scellé, à différentes températures comprises entre 25 C et 400 C pendant des temps variant de quelques minutes à vingt heures. Après le traitement thermique, le tube est refroidi, soit lentement, soit rapidement.

Dans tous les cas, nous avons obtenu un produit orange vif, spontanément inflammable à l'air, et qui après examen de son spectre de rayons X, s'est révélé n'être qu'un mélange de phosphore rouge et de trisulfure de tétraphosphore. C'est, sans doute, du phosphore blanc, formé au cours du traitement thermique, qui rend le trisulfure inflammable.

2 - A partir du phosphore blanc

L'action du phosphore blanc sur le soufre est particulière pour un rapport atomique phosphore sur soufre supérieur à 4/3, le mélange est liquide à la température ambiante (I02). Quand le phosphore blanc et le soufre sont traités à une température inférieure à 100 C, aucune réaction ne se produit, mais il se forme des solutions solides (I03, I04).

En solution dans le sulfure de carbone, le mélange de soufre et de phosphore blanc, pris dans le rapport 1/2, ne conduit pas au disulfure de tétraphosphore. Après évaporation du solvant, nous avons obtenu un produit jaune visqueux que nous n'avons pu faire cristalliser à la température ambiante. En utilisant du trisulfure de tétraphosphore à la place du soufre, nous avons également obtenu un mélange jaune visqueux à 25 C, et comme le précédent, nous n'avons pu le faire cristalliser.

Au total, nous n'avons pas réussi à obtenir le disulfure de tétraphosphore P_4S_2 à la température ambiante. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, en étudiant le diagramme de phases du système métastable P_4S_3 - P blanc, le sulfure de phosphore correspondant à la formule P_2S n'est stable qu'à une température inférieure à - 30 C.

VI - CONCLUSIONS GENERALES

L'étude de la réaction entre le décasulfure de tétraphosphore et le phosphore rouge nous a montré qu'il était possible d'obtenir de façon originale l'heptasulfure, le pentasulfure et le trisulfure de tétraphosphore par chauffage du mélange des réactifs pris dans le rapport stoechiométrique, à une température supérieure au point de fusion du décasulfure et du sulfure à préparer. La vitesse de refroidissement du sulfure fondu doit être en général faible. Le disulfure de tétraphosphore n'a pu être préparé par cette méthode.

Nous pouvons signaler que la méthode décrite pour la préparation du pentasulfure de tétraphosphore P_4S_5 est très rapide, nécessite peu de sulfure de carbone. De ce fait, elle semble beaucoup plus intéressante que celle connue jusqu'alors.

CHAPITRE III

DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME BINAIRE

PHOSPHORE-SOUFRE

I - INTRODUCTION

Au début du vingtième siècle, GIRAN (102) et STOCK (6) furent les premiers à établir un diagramme des équilibres solide-liquide du système phosphore-soufre, ces deux diagrammes étaient d'ailleurs bien incomplets. Ce n'est qu'en 1965 que SCHNEIDER reprit cette étude, cependant, la méthode utilisée, qui consistait à mesurer des points de fusion à l'aide d'un microscope, ne permit pas de faire apparaître des transformations possibles à l'état solide. De plus, certaines zones sur le liquidus et le solidus restent indéterminées ou peu précises. De son étude, il ressort l'existence des composés P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 et P_4S_2 . Ce dernier sulfure de phosphore n'avait jamais été observé auparavant.

Nous avons repris l'étude de ce système par analyse thermique dans le but de mettre en évidence l'existence de composés à fusion non congruente, ainsi que celle de formes allotropiques des différents sulfures de phosphore. Nous avons envisagé les deux systèmes : soufre - phosphore blanc et soufre - phosphore rouge, ce dernier étant étudié pour la première fois.

Suivant les domaines étudiés, les conditions expérimentales à réaliser sont extrêmement variables : les températures s'échelonnent entre - 77 C (température de transition du phosphore blanc) à + 590 C (température de fusion du phosphore rouge) .

Afin d'éviter les phénomènes de surfusion très importants rencontrés dans ce système, nous avons utilisé la méthode d'analyse thermique directe par courbe d'échauffement.

Principe

Un mélange est préparé par pesée des constituants, qui sont, suivant la nature du système étudié et la composition du mélange : soufre-sulfure P_4S_{10} , sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 , sulfures P_4S_7 et P_4S_3 , sulfure P_4S_3 et phosphore blanc (ou rouge) . Le mélange est chauffé à 400 C environ, pendant 12 heures au minimum, et fréquemment agité. La cristallisation est obtenue par refroidissement, le plus souvent jusqu'à la température de l'air liquide. Dans de nombreux cas, nous avons dû effectuer plusieurs refroidissements et réchauffements successifs. L'échantillon est ensuite réchauffé lentement, et la température est enregistrée en fonction du temps. Chaque changement de phase se traduit par une brisure sur la courbe, on observe un palier lorsque le système est invariant. L'analyse thermique permet de définir les courbes de liquidus, les paliers d'invariance et la composition des espèces chimiques qui se manifestent . Dans ce but, l'établissement des diagrammes de TAMMANN n'a malheureusement pas pu être fait, la présence de phases instables donne des résultats qui ne sont pas toujours reproductibles.

Dispositifs expérimentaux

Dans tous les cas, les mesures ont été conduites dans une pression de 10^{-2} torr.

Les tubes laboratoires sont en verre pyrex, d'un diamètre extérieur de 14 mm et d'un volume de 18 cm³ environ, muni d'un doigt de gant servant de gaine au thermocouple de mesure des températures (chromel-alumel CONAX) . Nous avons opéré avec 4 à 5 g de produit. Après remplissage de ces tubes, nous les avons scellé sous vide.

Nous avons utilisé deux modèles de fours, suivant le domaine de température étudié : au dessus de 30 C, nous avons employé un four classique de faible inertie ADAMEL ; entre - 100 C et + 30 C , un four réalisé et construit au laboratoire de M. le Professeur COHEN-ADAD . Il est schématisé sur la figure VI (page 40). Le tube d'analyse thermique est placé dans une enceinte en pyrex à double paroi, qui est elle-même placée dans un récipient en cuivre . Le refroidissement est réalisé par circulation d'air liquide. Un thermocouple différentiel a une soudure qui plonge dans l'échantillon tandis que l'autre est placée contre le bobinage du four. Par l'intermédiaire d'un régulateur et d'un relais, on impose une différence de température constante entre le four et l'échantillon. Dans ces conditions, le four est asservi à l'échantillon, et ce dernier est chauffé à flux thermique constant. Le régulateur employé est un appareil TACUSSEL RTPTh. Le four est isolé de l'extérieur par l'intermédiaire de deux vases Dewar.

La température est enregistrée sur un potentiomètre MECI.

Afin de caractériser les espèces formées et les différentes transitions, nous avons étudié les spectres de diffraction des rayons X des produits portés à différentes températures. La chambre haute température utilisée est un appareil RIGAKU-DENKI.

II - DIAGRAMME DE PHASES : SOUFRE-PHOSPHORE

Le diagramme de phases du système phosphore-soufre obtenu dans ces conditions est représenté sur la figure VII, page 41 .

Figure VI

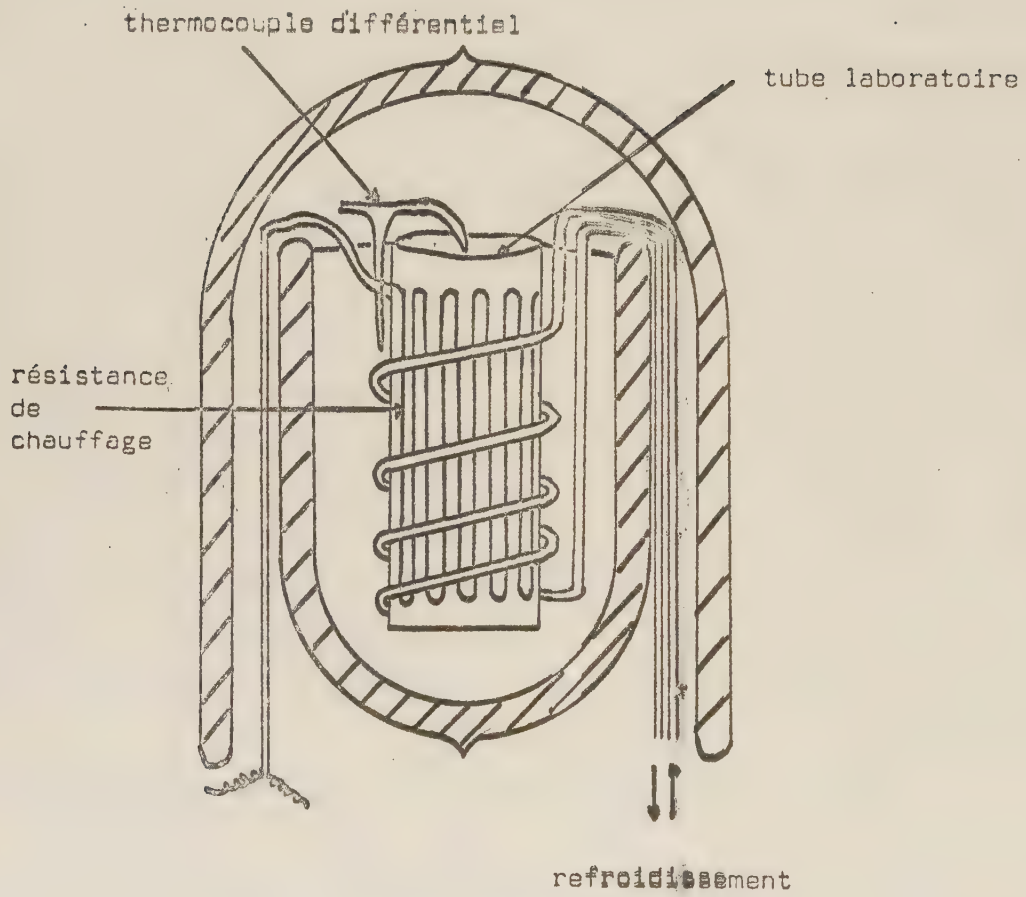
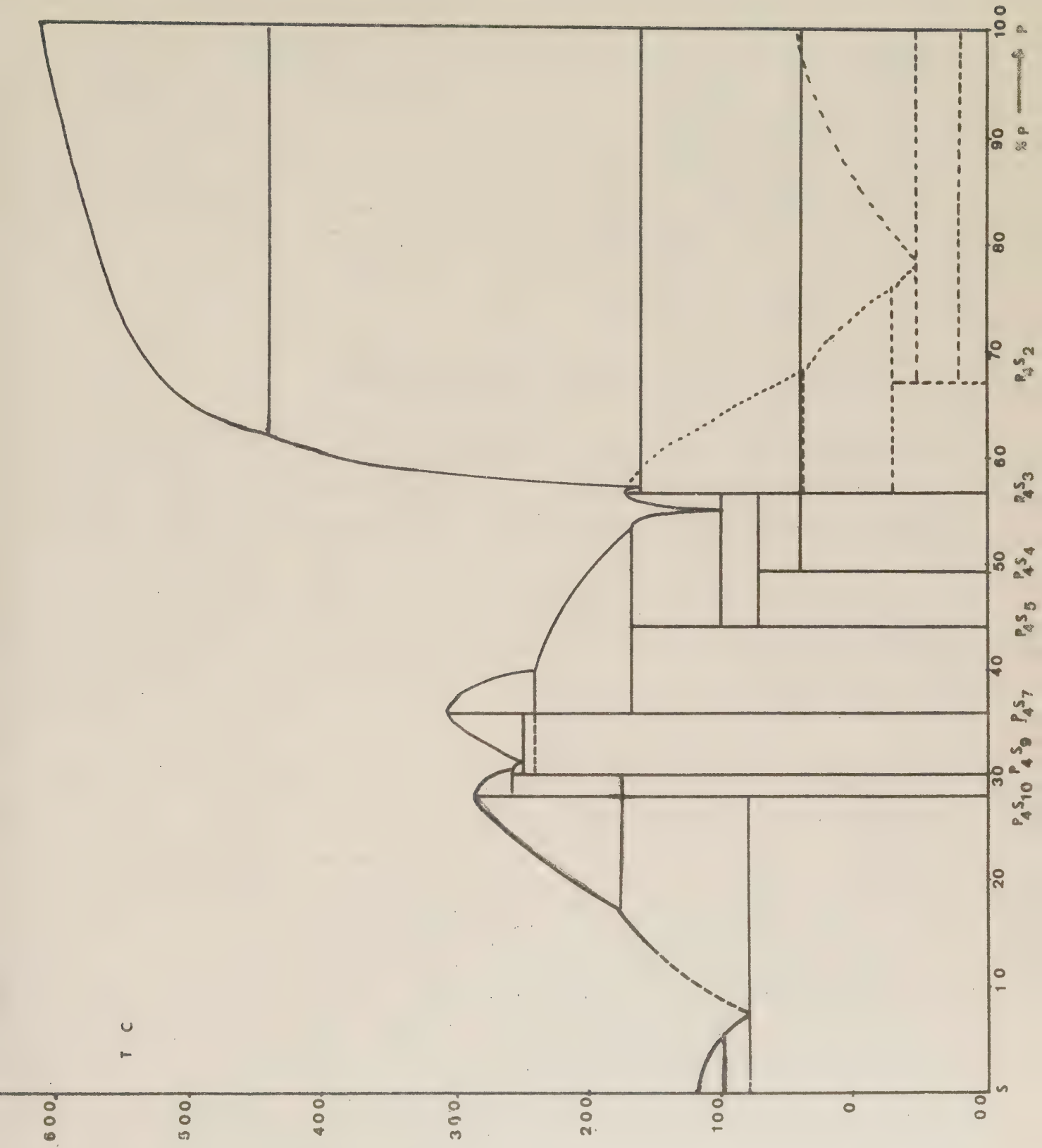


FIG VII



Afin de faciliter la compréhension de ce diagramme, nous l'avons tronçonné en plusieurs morceaux, et nous allons étudier les différents systèmes qui le constituent, à savoir :

- S - P_4S_{10}
- P_4S_{10} - P_4S_7
- P_4S_7 - P_4S_3
- P_4S_3 - P (blanc)
- P_4S_3 - P (rouge)

I - Etude du système soufre-décasulfure P_4S_{10}

La forme stable du soufre à la température ambiante cristallise dans le système orthorhombique. Dans le tableau VII, nous n'avons mentionné que les variétés allotropiques dont l'existence est indiscutable et la structure connue.

Le soufre que nous avons utilisé a été purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone : le soufre μ , insoluble, toujours présent, est ainsi éliminé. Le décasulfure de tétraphosphore a également été purifié par cristallisation dans le même solvant.

Les mélanges de soufre et de sulfure P_4S_{10} ont été maintenus à 400 C pendant 16 heures avant de les ramener à la température ambiante. Un refroidissement lent (4 à 5 heures) est nécessaire : si nous refroidissons à la température ambiante en quelques minutes un mélange fondu de soufre et de décasulfure de tétraphosphore, tel que le pourcentage en phosphore soit compris entre 2 et 25 %, nous obtenons un verre d'où nous ne pouvons pas retirer de soufre par le sulfure de carbone. D'après SPECKER (67), ces mélanges sont des polymères solides. Ces verres présentent un changement de coloration lorsque le pourcentage en phosphore varie : de 0 à 10 % environ, la couleur passe du jaune à l'orange puis au brun foncé; pour les pourcentages en

TABLEAU VII

Variété	Structure	Remarques
S_α	orthorhombique $a = 10,45 \text{ \AA}$ $b = 12,84 \text{ \AA}$ $c = 24,46 \text{ \AA}$	Se transforme en S_β à 95,6C chauffé rapidement fond à environ 113 C
S_β	monoclinique $a = 10,90 \text{ \AA}$ $b = 10,96 \text{ \AA}$ $c = 11,02 \text{ \AA}$ $\beta = 83^\circ 16'$	
S_λ		liquide jaune clair, formé dès la fusion, constitué de molécules cycliques S_8
S_π		existe dès la fusion en é- quilibre avec S_λ existe seul à 160 C jaune, constitué de molé- cules linéaires S_8
S_μ	monoclinique $a = 26,4 \text{ \AA}$ $b = 9,26 \text{ \AA}$ $c = 12,32 \text{ \AA}$ $\beta = 79^\circ 15'$	Dès 160 C le liquide est brun foncé, de viscosité très grande. Constitué de longues chaînes linéaires Traité par CS_2 , après trem- pe, résidu insolubles de S_μ

TABLEAU VIII

S - P_4S_{10} : résultats expérimentaux

% pondéral P	% pondéral S	eutectoïde C	transition C	liquidus C
0	100		100	118
1	99		100	115
3	97		100	114
4	96			
5	95	80		110
6	94			95
7,5	92,5			
9	91	80		
10	90	80		127 ?
15	85	80		167
19	81	80	170	210
22	78		176	233
23	76	82	176	242
25	75		177	261
26	74		177	269
27,8	72,2		177	280
(P_4S_{10})				

phosphore supérieurs à 10 %, les verres cristallisent en une masse vert sombre, presque noir, qui s'éclaircit et redevient jaune lorsque la teneur en phosphore est voisine de celle du sulfure P_4S_{10} (à partir de 24 %). En plus du changement de coloration, nous avons observé une évolution des spectres de diffraction de rayons X : jusqu'à une teneur en phosphore de 10 %, le spectre est identique à celui du soufre μ ; entre 10 et 20 % : il indique que le produit est complètement amorphe ; au-dessus de 24 % : il est identique à celui du décasulfure de tétraphosphore triclinique.

En plus, il est intéressant de noter un changement de teinte avec la température. Il est bien connu que le soufre fond en donnant un liquide jaune brillant, et au fur et à mesure que la température croît, cette couleur fonce, tourne au rouge puis au brun foncé. Ce phénomène a été attribué à la présence de polymères (I34), et tout récemment à celle d'une espèce S_3 (I35). Une observation analogue peut être faite pour le sulfure P_4S_{10} et pour les mélanges de compositions voisines : à la température de fusion, le liquide est d'abord jaune clair, puis brun rouge très foncé. Pour une teneur en P comprise entre 10 et 24 % environ, nous n'avons pas observé de liquide clair à la fusion, celui-ci est très sombre, pratiquement noir, et très visqueux, même pour des températures de l'ordre de 400 C, il ne coule pas le long des parois du tube.

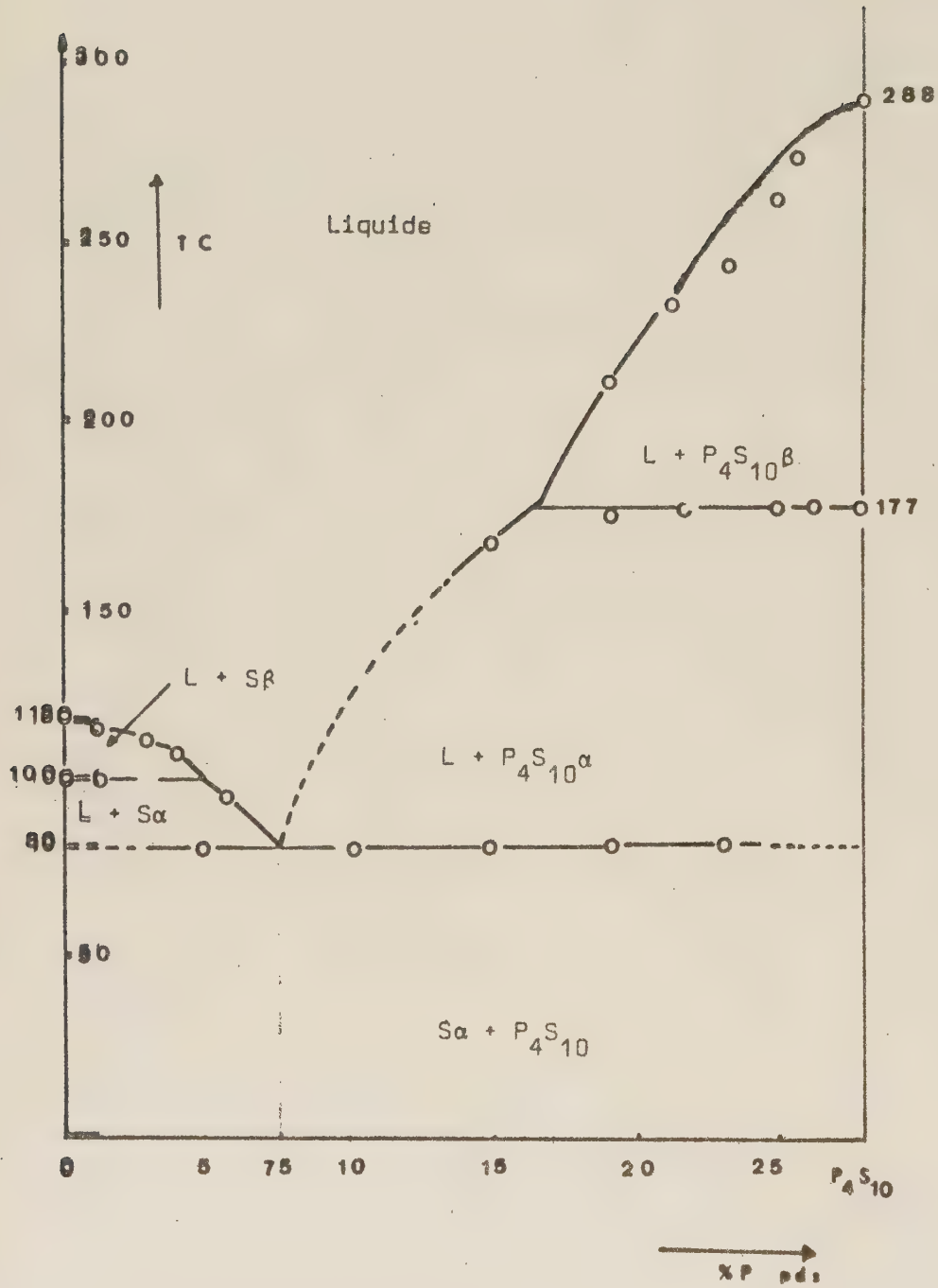
Un changement de coloration a également été observé dans le solide lorsque la température dépasse 170 C : la teinte tourne au jaune orange. Nous avons décelé ce changement de coloration sur les échantillons dont la teneur en phosphore est supérieure à 15 %, cette variation est d'autant plus nette que le rapport atomique P/S tend vers 0,4.

Résultat

Afin d'observer les transitions à l'état solide, nous avons choisi une vitesse de chauffage de 50 C par heure.

Entre 6 et 12 % en phosphore, nous n'avons pas pu

Figure VIII



faire cristalliser totalement ces mélanges. Les accidents sont peu visibles. Des recuits à différentes températures n'ont pas amélioré les résultats. Dans ces conditions, cette partie du liquidus est peu précise. A cause de la très grande viscosité du liquide dès la fusion, des mesures de solubilité ont été entreprises sans succès; il est, en effet, impossible d'observer visuellement la disparition des cristaux; de même, nous n'avons pas pu prélever la solution saturée en équilibre avec les cristaux.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau VIII et sur la figure VIII.

Le soufre fond à 118 C après avoir subi la transition à 100 C, la valeur admise généralement étant 95,6 C :



Nous observons un eutectique à 80 C pour une composition pondérale de $7,5 \pm 1 \%$ P .

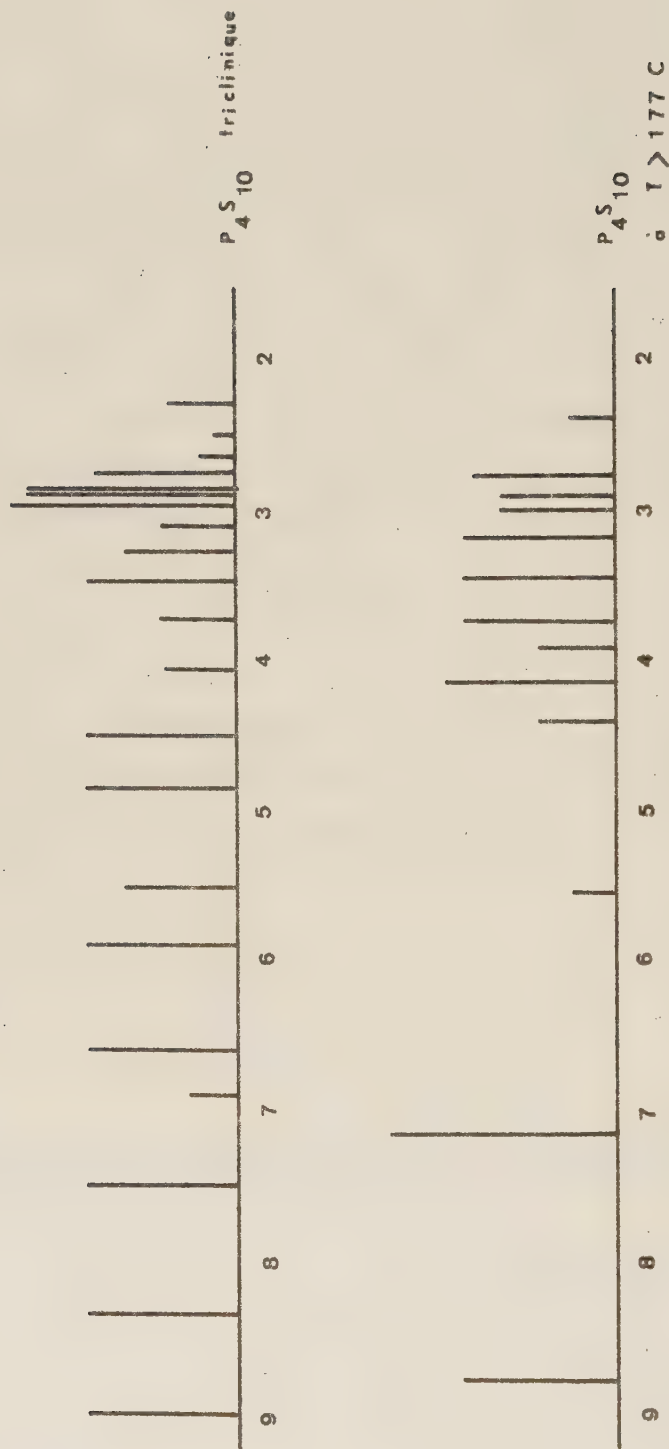
A 177 C, le diagramme des équilibres solide-liquide présente une péritexie. Nous avons attribué sa présence à l'existence d'une variété allotropique du sulfure P_4S_{10} . Nous avons caractérisé cette nouvelle forme par diffraction de rayons X du sulfure P_4S_{10} porté à différentes températures : au-dessus de 180 C, le spectre est nettement différent de la forme α triclinique (figure IX, page 48). Cette transition peut expliquer le changement de coloration du solide qui passe du jaune au jaune orangé. Cette modification sera étudiée dans le chapitre IV.

Le décasulfure de tétraphosphore fond à 288 C.

2 - Etude du système P_4S_{10} - P_4S_7

Nous avons tracé le diagramme décasulfure-heptasulfure de tétraphosphore dans le but de prouver l'existence d'un ou de deux sulfures de phosphore de composition comprise entre celles de P_4S_{10} et de P_4S_7 . Un tel composé intermédiaire ne figure pas sur le diagramme de phases établi par STOCK, ni sur celui de FOERTHMANN. Cependant, au

FIG IX



début du vingtième siècle, un sulfure de rapport atomique S/P égal à 2 a été préparé et a servi à quelques synthèses. La masse moléculaire de ce sulfure n'a jamais été établie, on a proposé PS_2 , P_3S_6 et P_4S_8 (2). Egalement, en 1970, MEISEL décrit un sulfure de composition P_4S_9 (I23). Enfin, au cours d'un travail antérieur, nous avons entrevu un composé P-S présentant des spectres de diffraction de rayons X et d'absorption infra-rouge différents de ceux des sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 (I24).

Les sulfures de phosphore P_4S_{10} et P_4S_7 , qui nous ont servi à établir le diagramme de phases ont été purifiés par sublimation et par extraction par le sulfure de carbone. Avant analyse thermique, les échantillons ont été chauffés à 450 C pendant quinze heures, puis refroidis très lentement à la température ambiante (par exemple, pour quatre grammes de produit, le refroidissement a duré sept heures). Nous verrons par la suite pourquoi la vitesse de refroidissement a une grande importance.

Les courbes d'analyse thermique des échantillons de composition P_4S_x avec $10 > x > 7$ présentent plusieurs accidents dans le domaine de température 240-320 C . Les courbes de refroidissement nous ont montré que les phénomènes semblent réversibles, mais nous avons constaté de très importants retards dus à la surfusion lors du refroidissement, retard pouvant dépasser 100 C. Aussi, avons-nous toujours utilisé la méthode d'analyse thermique par courbe d'échauffement. La montée linéaire en température a été choisie à 100 C par heure ou à 50 C par heure.

Nos résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau IX (page 50) et sur la figure X (page 51).

Le sulfure P_4S_{10} fond à 238 C après avoir subi une transition à 177 C.

Le diagramme des équilibres solide-liquide présente une péritexie à 260 C, et une eutexie à 249 C pour la composition pondérale de 31 % P .

Le sulfure P_4S_7 fond à 308 C .

TABLEAU IX

P_4S_{10} - P_4S_7 : résultats expérimentaux

% P	transition P_4S_{10} C	transition P_4S_7 C	transition P_4S_9 C	eutexie C	liquidus C
27,8	177				288
(P_4S_{10})					
28,5	177		26I		286
29	177		256		
29,5	177		254		283
30	177		262		273
30,5				249	26I
31,1				249	
31,5				249	262
32,5		244		249	29I
33,5		242 ?		249	290
34		242,5		25I	298,5
34,5		24I ?			300,5
35,6		242			308
(P_4S_7)					

Figure X

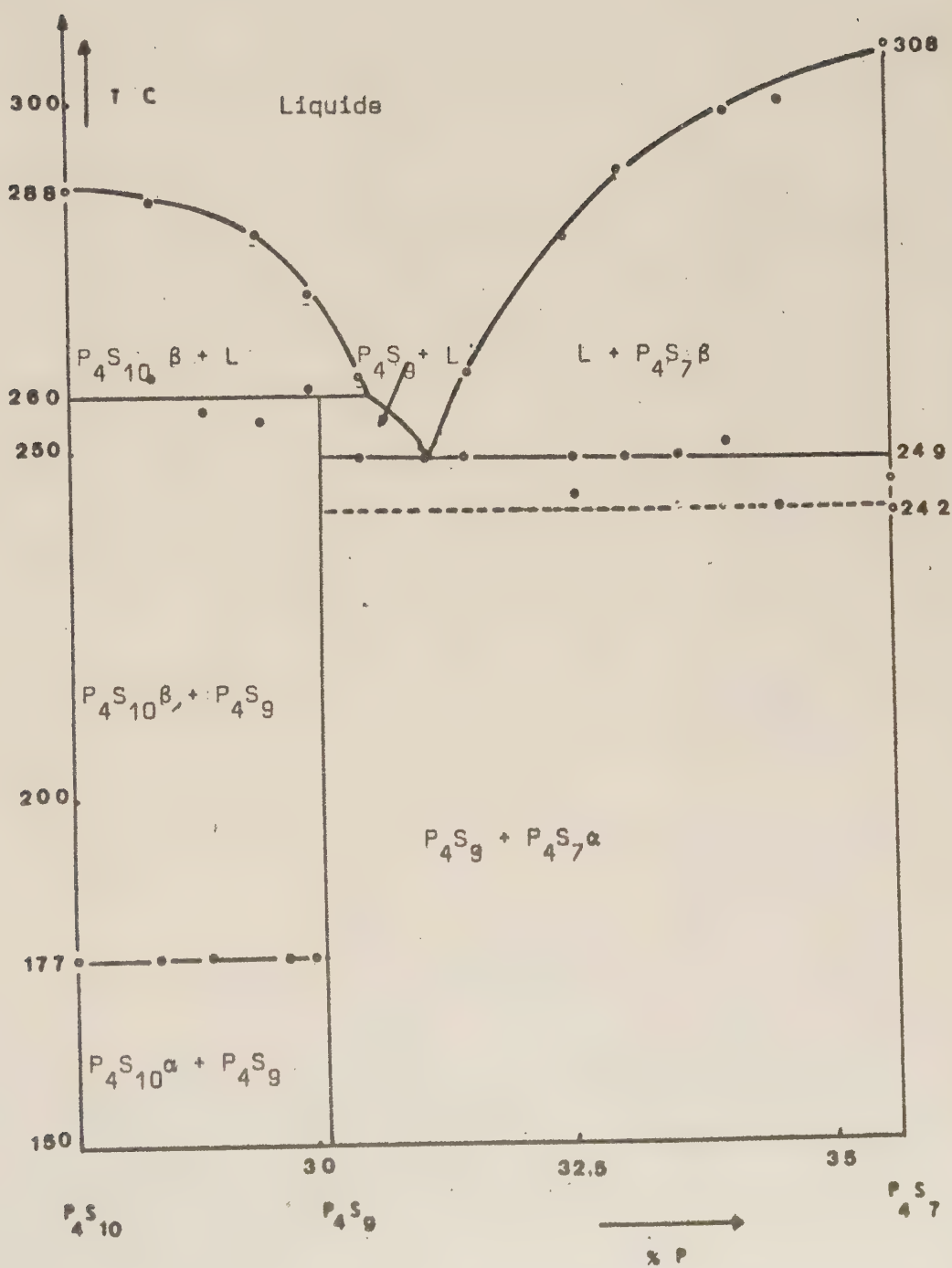
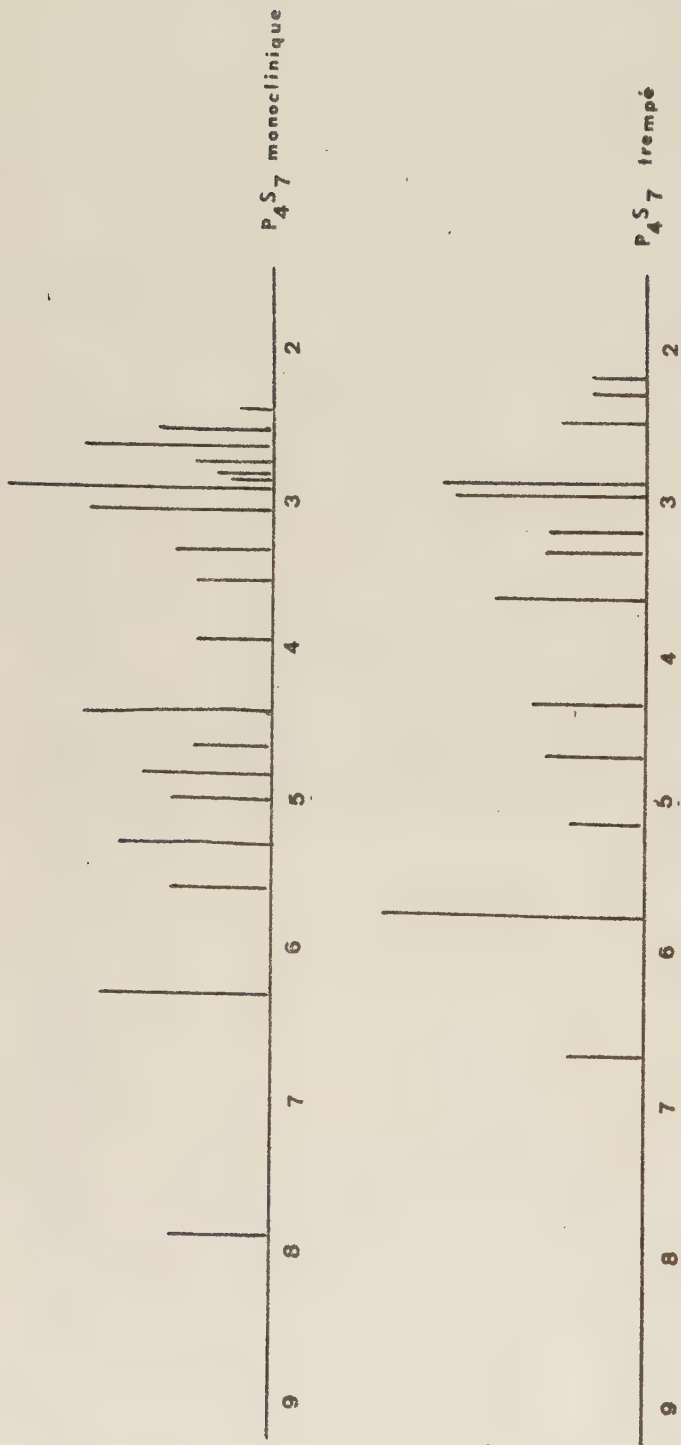


FIG XI



Distances interréticulaires

Un palier peu net se manifeste à 242 C. Nous pensons que nous pouvons l'attribuer à l'existence d'une forme allotropique β du sulfure P_4S_7 . Cette hypothèse est confirmée par l'examen du spectre de Debye-Scherrer du sulfure trempé à la température de l'air liquide à partir d'une température supérieure à 242 C, ce spectre est nettement différent de celui de la forme normale (figure XI, page 52). Cette variété fera l'objet d'une étude dans le chapitre IV.

Le palier péritectique correspond au sulfure de phosphore P_4S_9 décrit par MEISEL (123).

3 - Etude du système P_4S_7 - P_4S_3

Le tracé du diagramme d'équilibre P_4S_7 - P_4S_3 est compliqué par le fait que les mélanges cristallisent difficilement lorsque la teneur en phosphore est comprise entre 40 et 54 %. Les effets thermiques dues aux transformations sont alors peu visibles. Les mélanges ont donc été recristallisés dans le sulfure de carbone. Nous avons vérifié que les résultats étaient identiques si les échantillons avaient été recristallisés par exposition à la lumière pendant plusieurs mois, par traitement par le sulfure de carbone ou par addition d'iode. Chaque tube d'analyse ne peut malheureusement servir qu'une fois. Même dans ces conditions, les mélanges, de teneur en phosphore comprise entre 42 et 46 %, sont peu cristallisés.

Nos résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau X (page 54) et sur la figure XII (page 55). Nous en déduisons :

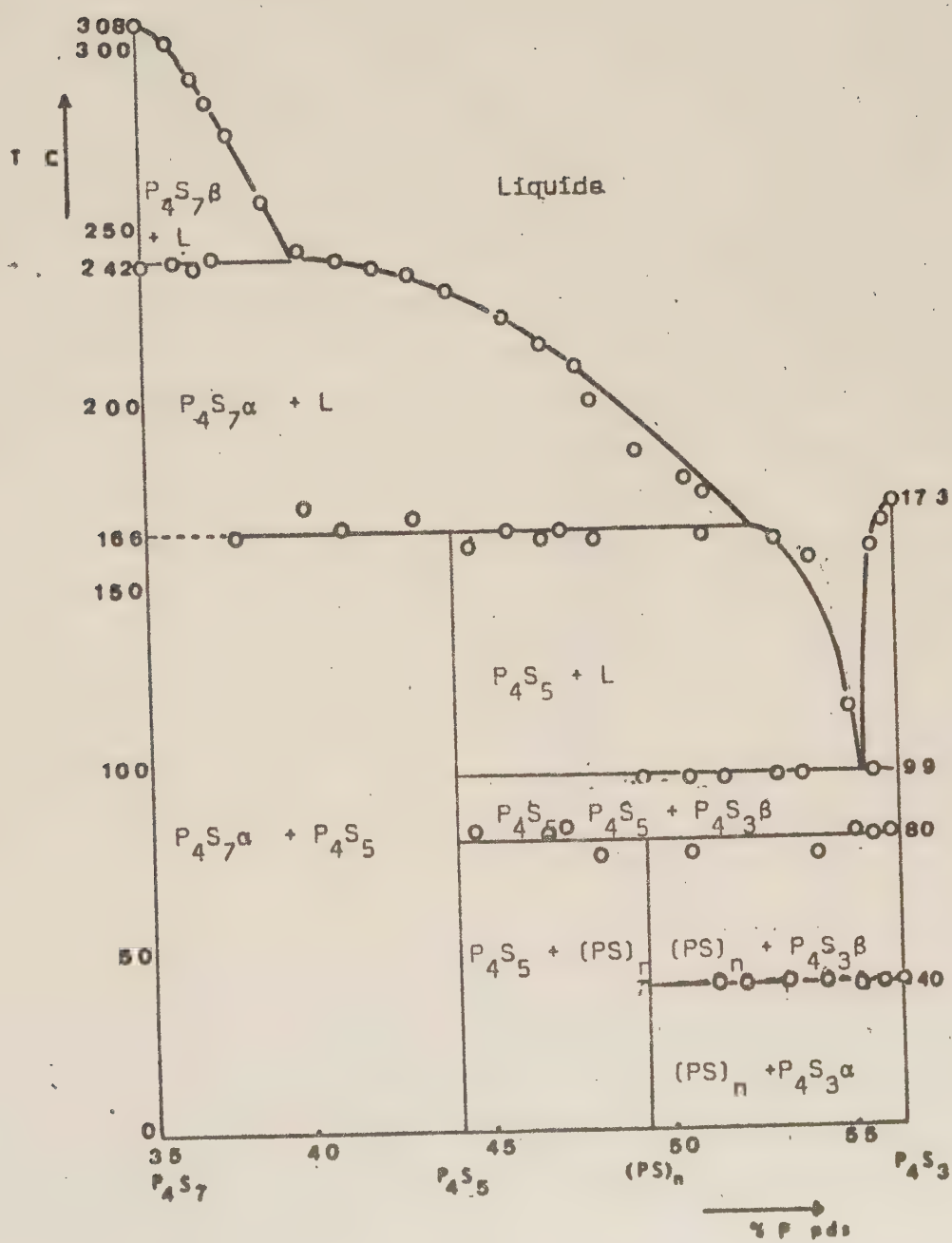
- la température de fusion du sulfure P_4S_7 : 308 C, celle du sulfure P_4S_3 : 173 C.
- une péritexie se manifeste à 242 C. Sa présence peut confirmer l'hypothèse de l'existence d'une variété allotropique β du sulfure P_4S_7 , stable au-dessus de 242 C.
- la confirmation de l'existence d'une variété allotropique du sulfure P_4S_3 , stable au-dessus de 40 C.

TABLEAU X

$P_4S_7 - P_4S_3$: résultats expérimentaux

% P	tran- sition P_4S_7 C	tran- sition P_4S_5 C	tran- sition (PS) _n C	tran- sition P_4S_3 C	eutexie C	liquidus C
35,6 (P_4S_7)	241					308
36,4	242					303
37	241					294
37,5	244					286
38		I66				278
39						259
40		I74				245
41		I68				243
42						240
43		I70				239
44,1						233
44,5		I62	82			
45,5		I67				227
46,5		I64	82			218
47		I67	83			213
48		I64	77		99	202
49,2 (PS) _n			80			189
50,8		I67	77			180
51		I65		40		176
51,5				41	100	170
52			82	37	99	166
53				40	102	163
54				41	98	159
54,5				40	99	157
55				40	97	110
55,5				40	99	161
56				40	102	167
56,3 (P_4S_3)				40		173

Figure XII



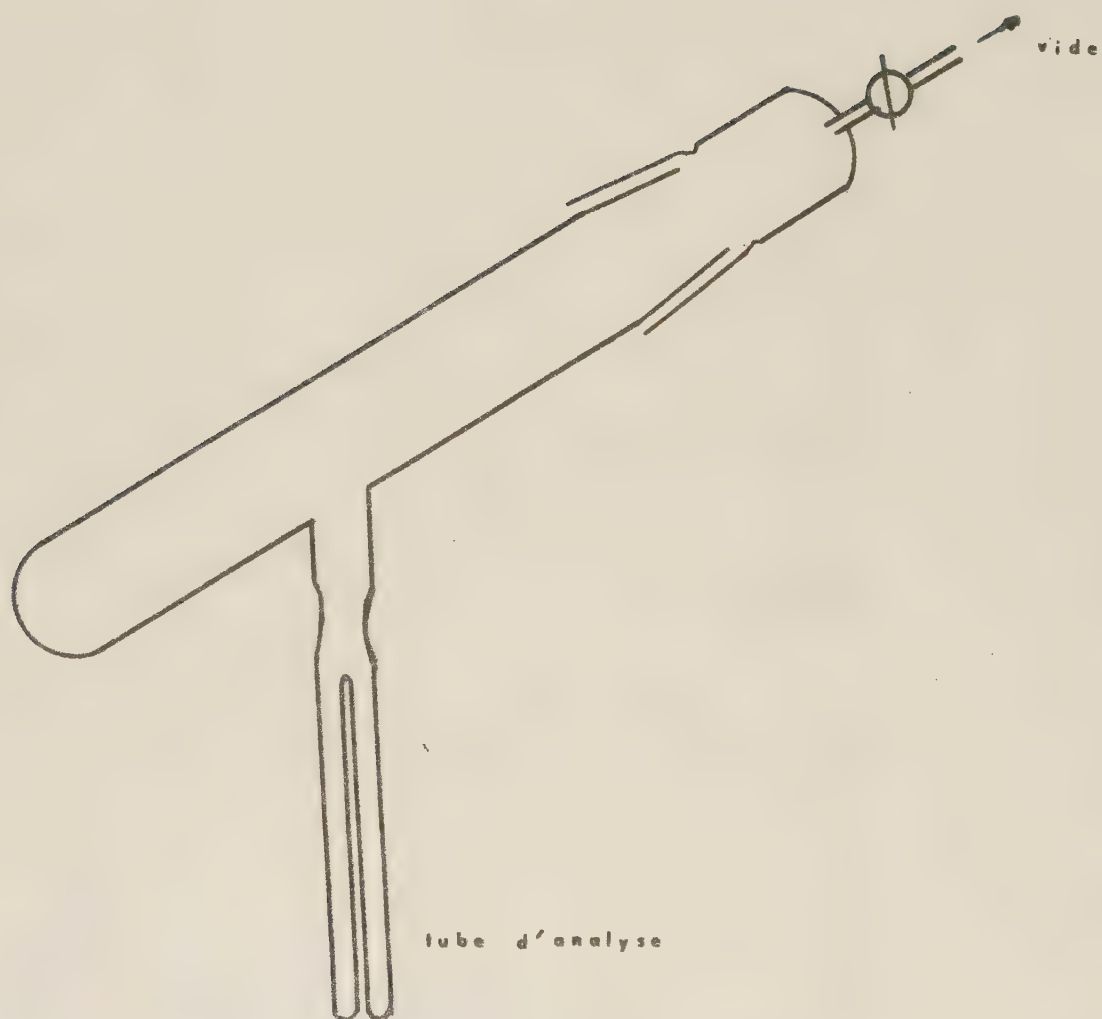


FIG XIII

- la confirmation du sulfure P_4S_5 à fusion non congruente, la température de décomposition est 166 C .
- la confirmation de l'existence du sulfure $(PS)_n$ à fusion non congruente; la température de décomposition est 80 C.
- l'eutexie a pour coordonnées 99 C et 55 % P .

4 - Etude du système P_4S_3 - Phosphore blanc

Du fait de l'inflammation spontanée du phosphore blanc à l'air, nous avons dû remplir les tubes d'analyse thermique d'une manière différente. Nous avons opéré de la façon suivante : le trisulfure P_4S_3 (ou le soufre) est introduit en quantité connue dans le tube d'analyse au moyen d'un entonnoir courbe (figure XVII, page 56). Ceci fait, nous pesons la quantité correspondant à la composition désirée de phosphore blanc, débarrassé de la couche blanche d'oxyde, dans un béccher rempli d'eau. Puis nous introduisons rapidement le phosphore dans le corps de l'appareil. Le vide primaire est immédiatement réalisé afin d'éliminer l'eau résiduelle et d'éviter l'inflammation du phosphore. Dans ces conditions, le trisulfure ne peut pas être contaminé par l'eau. Par très doux chauffage, le phosphore blanc est alors distillé dans le tube d'analyse. Puis, ce dernier est enfin scellé sous vide. Les mélanges ainsi préparés sont alors chauffés à une température de l'ordre de 130 C et fréquemment agités afin d'homogénéiser les échantillons. Après refroidissement, ceux-ci sont gardés dans l'obscurité. Ils sont de couleur très claire, liquides à la température ordinaire pour les concentrations en phosphore comprises entre 71 et 95 % . Aucune coloration rouge ne doit indiquer la présence de phosphore rouge.

Les échantillons ainsi préparés n'ont pas exactement la composition désirée : la quantité exacte de phosphore introduite n'est pas connue parfaitement, et il y a toujours une partie du phosphore blanc perdue durant la distillation. Nous avons déterminé la composition du mélange par

TABLEAU XI

P_4S_3 - P : résultats expérimentaux

% P	transition P Blanc $\alpha \rightarrow \beta$ C	eutexie C	transition $(P_2S)_n$ C	transition P_4S_3 $\alpha \rightarrow \beta$ C	liquidus C
63			- 30	+ 33	125
64			- 31	+ 40	99
65			- 29	+ 40	93
66			- 29	+ 40	81
67	- 76		- 30	+ 40	62
68	- 78	- 47	- 31	+ 40	57
70	- 77	- 47	- 31		30
73	- 78	- 51			
74	- 78	- 47	- 29		0
76	- 78	- 47	- 30		
78	- 78	- 43			- 43
80	- 78	- 47			- 26
81	- 78	- 46			- 24
82	- 78				- 22
83	- 78	- 47			- 12
85	- 78	- 47			- 2
88	- 78	- 48			+ 10
90	- 78	- 48			+ 18
91,5	- 78	- 51			+ 23
92	- 78	- 47			+ 24
97	- 77	- 47			+ 38
100	- 78				+ 44

dosage, ceci après les mesures d'analyse thermique. Nous avons opéré de la façon suivante : le tube est brisé dans un bécher rempli d'eau. Puis, nous ajoutons environ 50 cm³ de sulfure de carbone : la dissolution du phosphore blanc et du sulfure de phosphore est accélérée par agitation. L'eau est ensuite éliminée par décantation. A la solution de sulfure de carbone, nous ajoutons un excès d'iode : le phosphore blanc réagit pour donner l'iodure PI_3 ; Le solvant est chassé sous vide. Nous oxydons ensuite le résidu par addition d'acide nitrique fumant et par chauffage à reflux pendant 15 mn environ. L'acide orthophosphorique est dosé, par potentiométrie, par une solution de soude, et l'acide sulfurique, par précipitation de son sulfate de baryum.

Le passage par PI_3 est nécessaire, l'acide nitrique fumant provoquant une oxydation excessivement brutale du phosphore.

Résultats des mesures d'analyse thermique

Les échantillons portés à - 100 C environ sont réchauffés à raison de 40 C par heure.

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau XI (page 58) et sur la figure XIV (page 60). Nous avons trouvé :

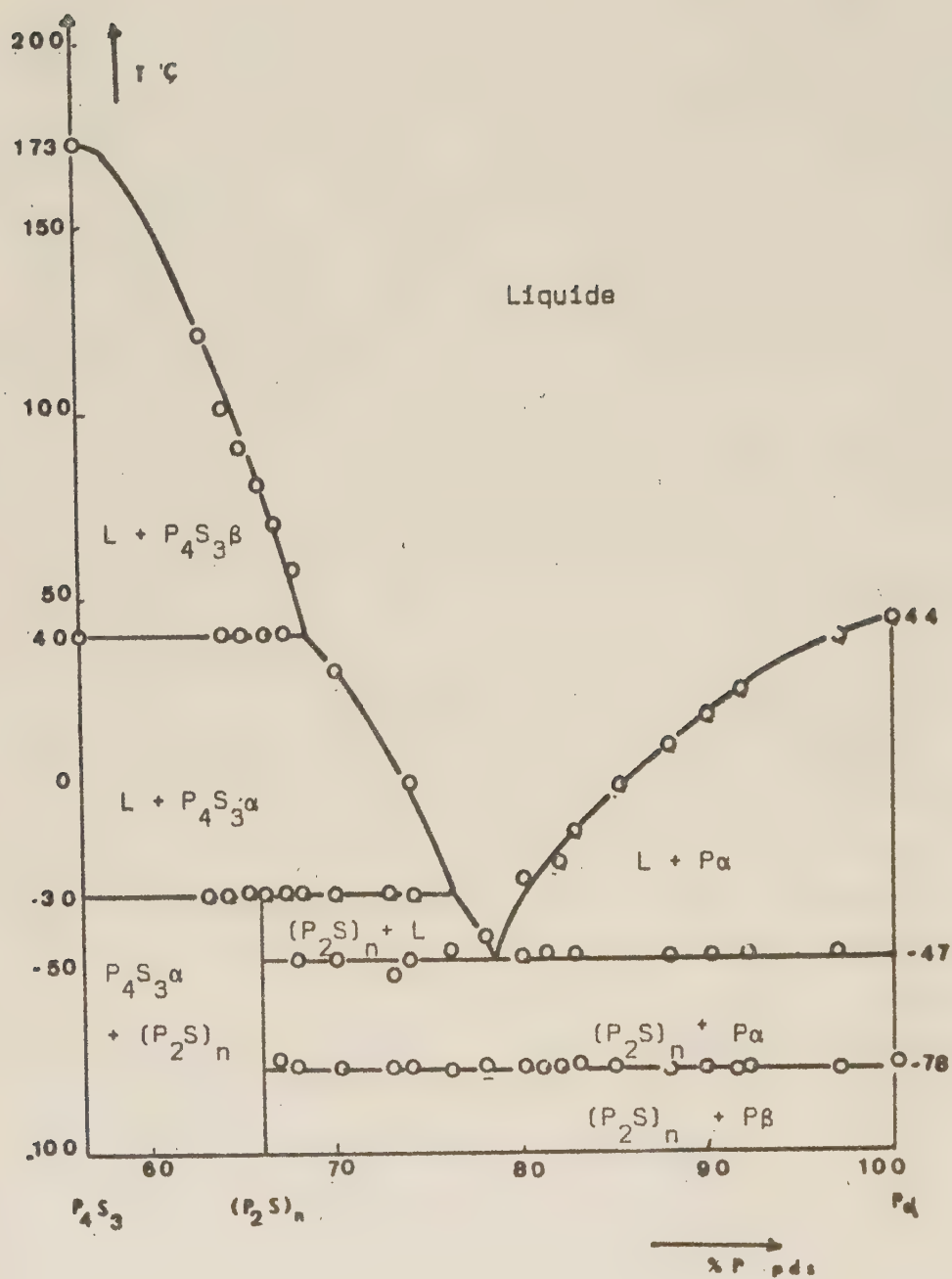
- température de fusion du P blanc α : 44 C
- température de fusion du P_4O_3 : 173 C
- confirmation d'une transition du phosphore blanc à - 78 C

P blanc β + P blanc α
(orthorhombique cubique
ou monoclinique?)

Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs :

- 76,9 C (sous $p = 1 \text{ atm}$) (131, 132).

Figure XIV



- confirmation d'une transition du trisulfure P_4S_3 à 40 C : la forme α de basse température se transforme en la forme β de haute température, à 40 C. La valeur trouvée par R. BOU-LOUCH était 44 C (16), et celle trouvée par L. CLEVER : 40,9 C (593).
- présence d'une eutexie pour $P = 79,0 \pm 0,5 \%$ et $t = -47$ C. Nous rappelons que GIRAN donnait comme température de l'eutexie - 40 C et SCHNEIDER - 65 C.
- existence d'une péritectie à - 30 C, qui correspond à la fusion non congruente d'un sulfure de phosphore de composition $(P_2S)_n$. Nous en développerons l'étude cristalline dans le chapitre V.

Il faut en outre signaler que nous avons constaté que le trisulfure de tétraphosphore est un catalyseur de la transition du phosphore blanc en phosphore rouge. Cette transition est très exothermique (132) :

$$\Delta H_t = - 4,4 \text{ kcal/at.g}$$

et est excessivement brutale : il est très fréquent que le tube d'analyse de pyrex explose lors de la transition. Le soufre possède également le même effet catalytique. La transition du phosphore blanc en rouge se produit à température presque fixe : pour tous les essais que nous avons faits, avec des concentrations en soufre (ou en sulfure P_4S_3) différentes, nous avons trouvé que la réaction phosphore blanc $\rightarrow$ phosphore rouge se produisait à une température voisine de 95 C avec le soufre, ou entre 280 et 290 C avec le trisulfure de tétraphosphore. Nous rappelons qu'à 250 C le phosphore blanc α liquide se solidifie en plusieurs heures en donnant le phosphore rouge, la transformation se continuant jusqu'à 550 C, ceci en l'absence de catalyseur.

TABLEAU XII

Modifications allotropiques du phosphore

Modifications	Structure	Remarques
Blanc β	orthorhombique ou monoclinique	Se transforme en P blanc α à $-76,9^{\circ}\text{C}$
Blanc α	cubique ($a=18,5 \text{ \AA}$)	Fond à $+44,1^{\circ}\text{C}$
Rouge I	amorphe	Se transforme en P rouge II à 460°C
Rouge II	hexagonal	Se transforme en P rouge III à 520°C
Rouge III	hexagonal	Se transforme en P rouge IV à 540°C
Rouge IV	tétragonal	
Rouge V	triclinique	Fond à 590°C
Rouge VI	?	Formé à 300°C et 8000 atm
Brun	?	Formé en condensant de la vapeur de P sur une paroi re- froidie N_2 liquide
Noir	amorphe	
Noir	orthorhombique $a = 3,31 \text{ \AA}$ $b = 4,38 \text{ \AA}$ $c = 10,50 \text{ \AA}$	Formé à 200°C sous 12.000 kg/cm^2

5 - Etude du système P_4S_3 - P rouge

Généralités

Nous établissons pour la première fois le diagramme d'équilibre : trisulfure de tétraphosphore - phosphore rouge. Les principales variétés allotropiques du phosphore sont indiquées dans le tableau XII (page 62).

Les échantillons pour l'analyse thermique ont été préparés à partir du mélange P_4S_3 - P blanc. Le chauffage à 300 C a été maintenu le temps nécessaire pour la transformation totale du phosphore blanc en rouge. Dans ces conditions, les courbes d'analyse thermique ne présentent plus d'accident à 280 C.

Les résultats sont indiqués dans le tableau XIII (page 64). et la figure XV (page 65). Nous pouvons les résumer ainsi :

- confirmation de la variété allotropique du sulfure P_4S_3 stable au-dessus de 40 C
- mise en évidence de l'eutexie aux coordonnées 164 C et $57 \pm 0,5$ % P
- la température de fusion du phosphore rouge a été extrapolée à 590 C, sa fusion se faisant sous pression.
- mise en évidence de la transition du phosphore rouge (I) en phosphore rouge (II) à 440 ± 10 C. Nous n'avons pas observé la transition du phosphore rouge (II) en phosphore rouge (III) à 520 C, ni celle du phosphore rouge (III) en phosphore rouge (IV) (137). Il est à remarquer que l'existence de ces deux formes n'est pas prouvée, elles peuvent n'être qu'une variété faiblement cristallisée de la même forme tétragonale.

TABLEAU XIII

P_4S_3 - P (rouge) : résultats expérimentaux

% P	transition P_4S_3 C	eutexie C	transition P (rouge) C	liquidus C
56,4	40			173
59	40	163		368
59,5	40	162		
63	40	168	442,5	489,5
64	40	168		512
65	41	162	407	512
66	40	167	430	
68	40	169	438	536
74	40	166	450	553
78	40	168	419	562
84	40	163		575
90		158	430	
95			435	
100			435	590 (extrapolé)

FIGURE XV

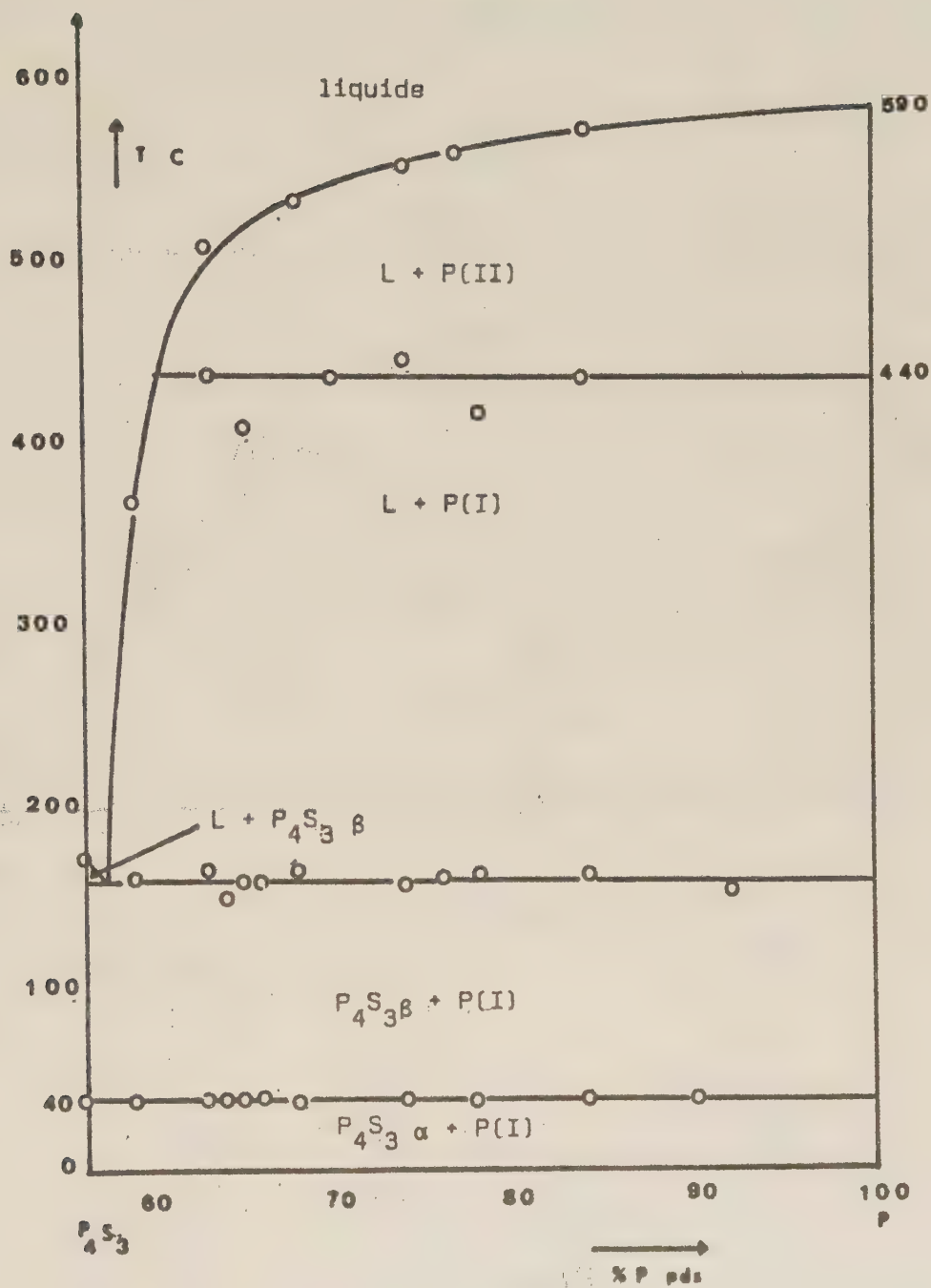
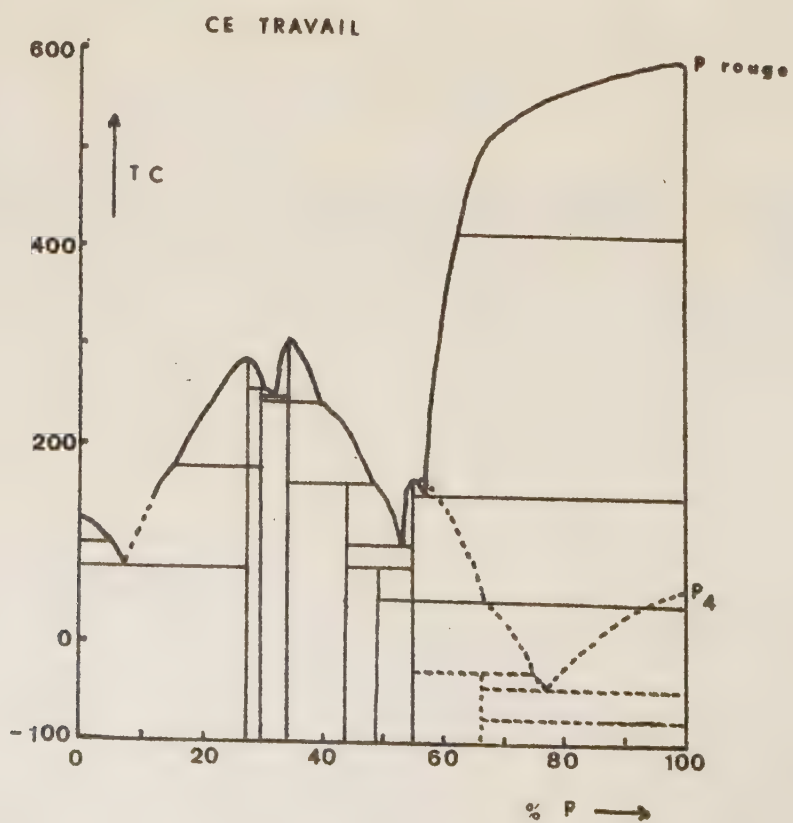
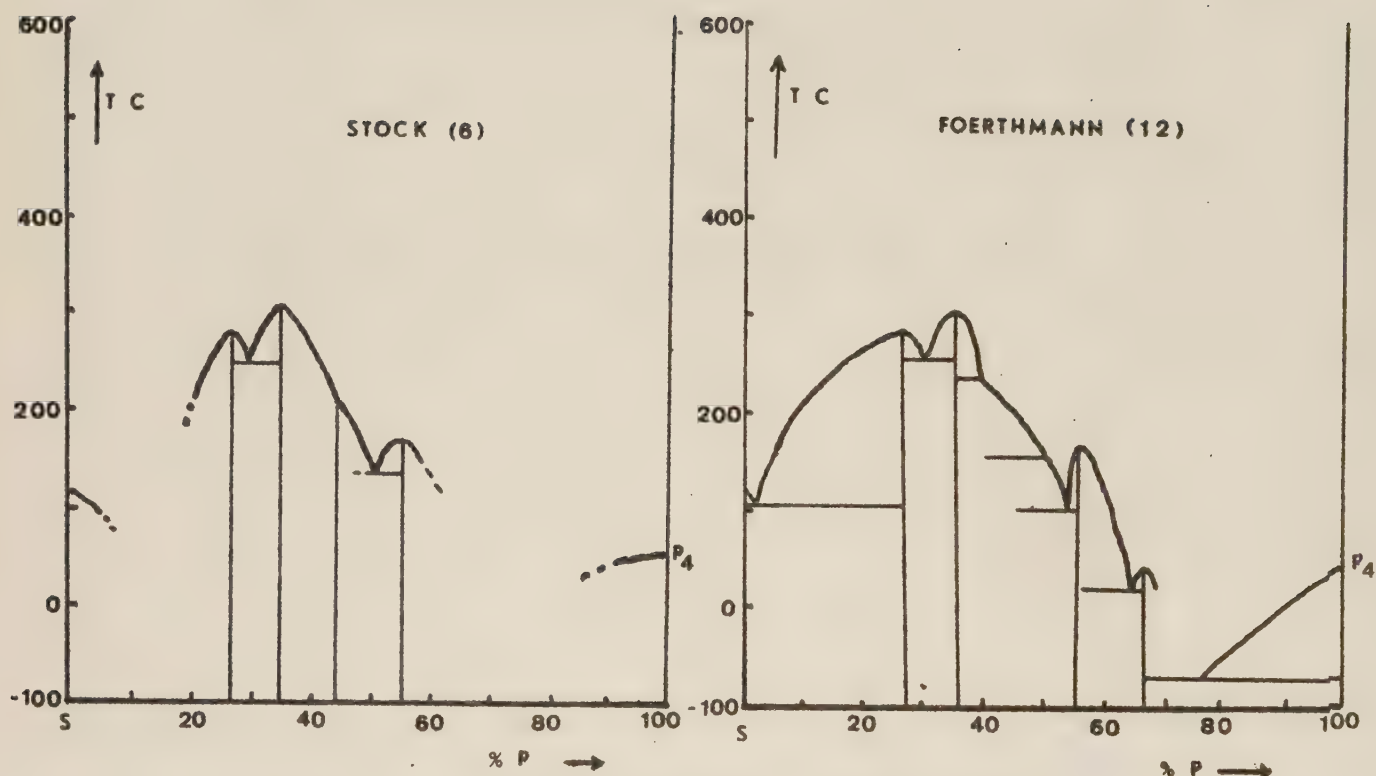


FIG XV a



III - CONCLUSION

Nous avons représenté sur la figure XVa les diagrammes de phases du système binaire phosphore-soufre publiés par STOCK (6) et par SCHNEIDER (12) et celui tracé par nous-même, nous avons dessiné en pointillé le système métastable : trisulfure de tétraphosphore-phosphore blanc (voir aussi la figure VII, page 41).

Le diagramme des équilibres solide-liquide, que nous avons tracé, présente une certaine analogie avec celui publié par SCHNEIDER. La plus grande différence que nous notons est l'absence du maximum pour la composition P_4S_2 . Nous remarquerons que la brisure du liquidus due à la transition allotropique du sulfure P_4S_3 a pu provoquer la confusion. Ce résultat confirme nos échecs pour préparer le sulfure P_4S_2 .

Une autre différence notable avec les résultats de SCHNEIDER est l'allure du liquidus dans le domaine $0 < \% P < 27,8$: il présente ici une plus grande ressemblance avec celui donné par STOCK. Dans ce domaine, des phénomènes de polymérisation gênent les mesures, et nous ont empêchés, aussi, de réaliser des mesures de solubilité.

Le principal intérêt de notre travail réside dans l'étude de la phase solide. Nous avons mis ainsi en évidence les transitions suivantes :

- $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ à 100 C
- $P_4S_{10}^\alpha \rightarrow P_4S_{10}^\beta$ à 177 C
- $P_4S_7^\alpha \rightarrow P_4S_7^\beta$ à 242 C . Le palier, déterminé par analyse thermique est peu net. Cependant, la brisure sur la courbe du liquidus et l'examen des clichés de rayons X nous font pencher en faveur de cette hypothèse.

- $P_4S_3^\alpha \rightarrow P_4S_3^\beta$ à 40 C
- $P_\beta \rightarrow P_\alpha$ à - 78 C
- P rouge I $\rightarrow$ P rouge II à 440 C.

D'autre part, nous avons mis en évidence l'existence du composé métastable $(P_2S)_n$. Ce sulfure de phosphore fond de façon non congruente à -30 C . Nous avons de même confirmé l'existence des sulfures de phosphore P_4S_9 et $(PS)_n$, qui fondent également de façon non congruente, respectivement à 260 C et à 80 C .

CHAPITRE IV

ETUDE DES FORMES ALLOTROPIQUES

Le diagramme de phases phosphore-soufre nous a montré l'existence de deux variétés allotropiques pour les sulfures de phosphore : P_4S_{10} , P_4S_7 et P_4S_3 . Les formes stables à basse température sont bien connues. La forme de haute température du trisulfure de tétraphosphore a déjà été aperçue, mais elle n'a fait l'objet d'aucune étude. Celles du décasulfure et de l'heptasulfure de tétraphosphore étaient inconnues. Dans ce chapitre, nous décrivons quelques propriétés de ces nouvelles formes. Nous donnons en particulier leurs spectres de diffraction de rayons X et d'absorption infra-rouge. Ces formes se comportent physiquement et chimiquement, différemment de celles qui sont stables à basse température. Nous montrerons que leur présence modifie la réactivité des sulfures de phosphore.

I - CAS DU DECASULFURE DE TETRAPHOSPHORE

I - Introduction

Le sulfure de phosphore P_4S_{10} réagit sur un grand nombre de composés organiques et minéraux. Suivant la provenance du sulfure, les produits de la réaction peuvent être différents (17) et la vitesse de la réaction modifiée. Ce problème est très important au point de vue industriel.

De nombreux brevets signalent la préparation d'un produit très réactif dont la réactivité peut être ensuite abaissée à la valeur désirée par divers traitements thermiques (34,35, 76).

Cette propriété singulière a été attribuée à la présence de plusieurs formes cristallines et amorphes. Une seule était connue, son étude cristalline a fait l'objet de plusieurs publications (31 à 33): le sulfure P_4S_{10} cristallise dans le système triclinique. Sa structure en cage, analogue à celle de l'anhydride phosphorique P_4O_{10} , dérive de celle du phosphore blanc tétraédrique. STOCK a parlé d'une autre variété obtenue par condensation des vapeurs à l'état solide à des températures comprises entre celle de l'air liquide et $- 20\text{ C}$; cette forme serait plus soluble dans le sulfure de carbone, de masse moléculaire sensiblement voisine de celle de P_4S_{10} et fondrait à une température inférieure à la température de fusion de la forme normale: 255 C au lieu de 285 C (29 , 36).

Il existe deux hypothèses admises à l'heure actuelle, bien que contradictoires, pour tenter d'expliquer les différences de réactivité rencontrées. La première suppose que le produit à grande réactivité contient une certaine proportion d'une forme moins condensée de formule P_2S_5 , bien que celle-ci n'est jamais été isolée ni caractérisée de façon certaine (37). La seconde hypothèse suppose la présence de polymères phosphore-soufre (12).

Devant ces deux théories opposées, nous avons repris l'étude de la réactivité du décasulfure de tétraphosphore, afin d'expliquer les variations rapportées ci-dessus par la présence de la variété allotropique rencontrée lors du diagramme de phases P-S. Pour ce travail nous avons utilisé deux sortes de produits: des produits commerciaux et des produits plus purs, que nous avons synthétisés au laboratoire.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation du décasulfure de tétraphosphore. Nous pouvons signaler : l'action du phosphore blanc sur le soufre en solution dans le sulfure de carbone, à 210 C (49) ou par exposition à la lumière (50); 1'

action du soufre sur le trisulfure de tétraphosphore en solution dans le naphthalène(51); l'action du bisulfure d'hydrogène sur le phosphore (52) le trichloro-phosphore (53) ou le sulfochlorure de phosphore PSCl_3 (54) ; l'action de composés phosphorés sur la pyrite (45). La méthode la plus classique, et c'est celle que nous avons adoptée, consiste à chauffer un mélange intime de phosphore rouge et de soufre (38 à 48)

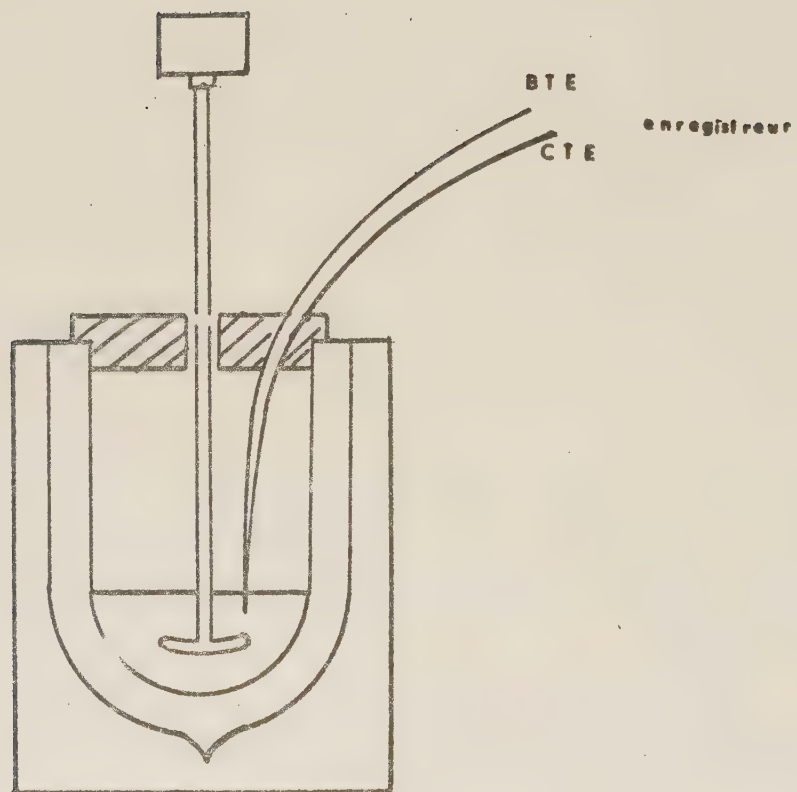
Nous avons effectué ce chauffage en tube scellé sous vide, à 450 C , pendant sept heures. Nous avons opéré avec un léger excès de soufre de 1% par rapport à la quantité stoechiométrique. Le produit obtenu contient alors du soufre libre, et certainement un peu d'heptasulfure de tétraphosphore. La purification a été faite par extraction par le sulfure de carbone. Le décasulfure de tétraphosphore est placé dans la cartouche d'un appareil de SOXHLET et le solvant dans le ballon bouilleur. L'appareil avant utilisation, est purgé par un courant d'azote desséché par passage dans une colonne d'anhydride phosphorique. Ce courant de gaz est maintenu pendant toute l'opération de purification. Après un traitement de quinze minutes, le solvant est changé dans le ballon: le soufre très soluble est ainsi éliminé. On continue l'extraction: le décasulfure de tétraphosphore passe en solution. L'heptasulfure de tétraphosphore est difficilement extrait par le sulfure de carbone. La purification est efficace à cause de la différence de solubilité des différents sulfures de phosphore et du soufre dans le solvant (55).

Par évaporation sous vide, le sulfure P_4S_{10} contient encore une petite quantité de solvant. La purification est complétée en portant la poudre à 100C pendant plusieurs heures dans un courant d'hydrogène. Nous avons vérifié par thermogravimétrie qu'il n'y avait pas réduction du décasulfure par l'hydrogène avant la température de fusion.

L'analyse chimique de ce produit, après mise en solution par la méthode de Carius, a fourni les résultats

FIG XVI

Calorimètre isotherme pour la
mesure de la réactivité



suivants:

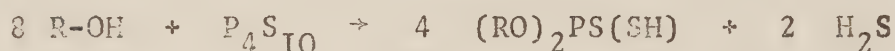
	%P	%S
Théoriques	27,9	72,1
Trouvés	27,9	71,8

Les produits sont gardés dans un dessiccateur garni de potasse.

2 - Etude de la réactivité

Pour comparer la réactivité de deux échantillons de sulfure P_4S_{10} , nous avons utilisé deux méthodes :

La première méthode, classique dans l'industrie, consiste à mesurer l'élévation de température lors du mélange du sulfure avec un alcool. Il se produit la réaction exothermique:



L'étude de cette réaction a fait l'objet d'un grand nombre de publications (56 à 61) car les sels de sodium, d'ammonium, de baryum, de zinc des acides thiophosphoriques formés sont utilisés comme antioxydants, détersifs et additifs pour les lubrifiants.

Pour l'étude de la réactivité, nous avons monté l'appareil représenté sur la figure XVI, page 72 . Il se compose d'un vase Dewar de 300 cm^3 , muni d'un couvercle de liège. L'agitation est maintenue constante pour toutes les mesures de réactivité. L'élévation de température est déterminée en fonction du temps au moyen d'un thermocouple BTE-CTE relié à un appareil enregistreur AOIP.

Nous avons opéré de la façon suivante : nous introduisons à la température ambiante, 30 grammes d'éthanol pur dans le vase Dewar. Le thermocouple plonge directement dans l'alcool. Une fois la température stabilisée, nous ajoutons rapidement 10 grammes de décasulfure à la même température

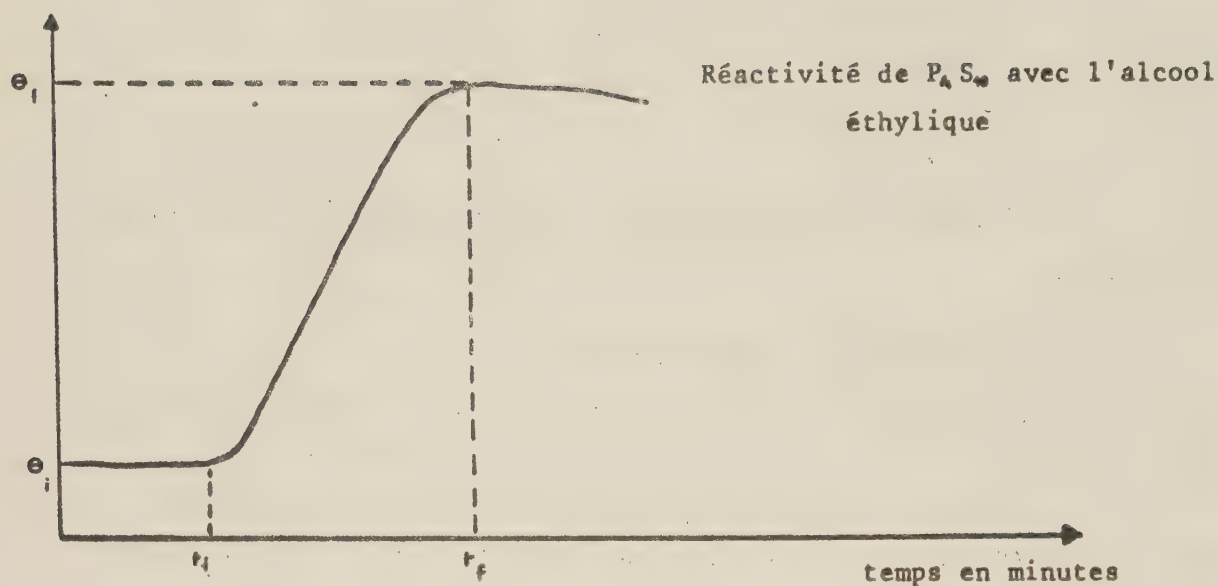


FIGURE XVIa

		R en C/mn
produit synthétisé		2,5
produit commercial Coignet		5,3
produit commercial Merck		3,25
produit Coignet trempé à	0 C	5,8
	-60 C	6,2
	-190 C	6,4
produit Coignet recuit	20h 130 C	3,55
	15h 175 C	1,65
	8 h30 200 C	1,5

TABEAU XIV

que l'éthanol. Nous enregistrons l'élévation de température du milieu réactionnel en fonction du temps (cf. figure XVIa, page 74)

Par la suite , nous avons défini la réactivité par le rapport entre l'élévation de température maximale et le temps de réaction, soit

$$R = \frac{\theta_F - \theta_i}{t_F - t_i}$$

avec θ en degrés et t en minutes.

Pour éviter l'influence de la granulométrie, nous avons employé des poudres dont le diamètre des grains est compris entre 0,063 et 0,128 mm.

Remarque: une faible différence de température entre les réactifs (2 à 3 C) a peu d'effet sur la valeur de la réactivité R.

Les résultats de nos mesures montrent que le produit que nous avons synthétisé présente une réactivité inférieure à celles des deux produits commerciaux (cf. tableau XIV, page 74)

Nous avons vérifié que par recuit de ces différents produits, la réactivité diminue légèrement et que la variation de la réactivité est plus fonction de la température que du temps de recuit. Le sulfure P_4S_{10} , trempé rapidement à partir de l'état fondu a une réactivité supérieure, mais quelque soit la température à laquelle il est trempé (0 C, - 60 C ou - 190 C) sa réactivité varie peu.

Nous avons utilisé une autre méthode pour suivre la réactivité du décasulfure P_4S_{10} . Elle est basée sur le fait que le sulfure s'hydrolyse plus ou moins rapidement dans l'eau avec formation d'acide orthophosphorique. Nous avons opéré ainsi : une quantité connue de sulfure , environ 0,5 gramme , est introduite dans un erlenmeyer de 250 cm³. Nous ajoutons 30 cm³ d'eau distillée à 22 C, et agitons continuellement le mélange. Au bout de cinq minutes , nous filtrons

la solution sur un creuset de verre fritté de porosité n° 4. Ensuite nous dosons l'acide orthophosphorique formé, dans le filtrat, par une solution de soude titrée N. Nous avons défini la réactivité R_{H_2O} par le pourcentage de sulfure P_4S_{10} passé sous forme d'acide orthophosphorique et:

$$R_{H_2O} = \frac{(\text{volume NaOH entre les 2 inflexions}) \cdot N \cdot 11,1}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

où N est la normalité de la soude.

La réactivité R_{H_2O} , obtenue par cette méthode, est analogue à la réactivité R (avec l'alcool). A une valeur élevée de R_{H_2O} correspond une valeur élevée de R et inversement.

Nos tentatives pour expliquer les différentes réactivités du sulfure P_4S_{10} par la présence d'une autre forme cristalline se sont soldées par un échec : l'examen des diagrammes de poudre des échantillons ne nous a apporté aucun renseignement. En plus de l'élargissement des raies, la complexité du spectre est telle qu'il nous a été impossible de caractériser une nouvelle phase cristalline dans les produits trempés, donc très réactifs. Ces produits trempés ne sont pas des produits amorphes. Le résultat est en accord avec celui de HOEDRITZER (17) qui signale que le décassulfure de tétraphosphore cristallise très rapidement dans le système triclinique à partir de l'état fondu. L'obtention d'une forme amorphe nécessite des conditions très particulières, MAIER l'aurait préparé en trempant brusquement le sulfure P_4S_{10} fondu, entre deux plaques de cuivre refroidies à la température de l'air liquide (62).

3 - Etude de la sublimation

La réactivité du sulfure P_4S_{10} augmentant avec l'importance de la trempe, nous avons été amenés à étudier le produit obtenu par trempe brutale de sa vapeur.

Des études de densité de vapeur ont montré que ce

sulfure se décompose à des températures supérieures à 600 C, soit à une température supérieure à son point d'ébullition (513-517 C) (63-64).

Cette décomposition est réversible :



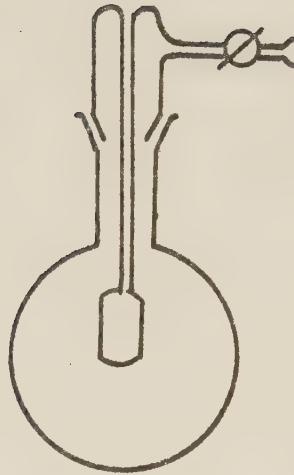
Après avoir constaté par thermogravimétrie que la tension de vapeur est grande dès la température de 220 C, nous l'avons sublimé dans un vide de 10^{-2} torr dans l'appareil représenté sur la figure XVII, page 78. Le sublimateur, à double paroi de pyrex, est parfaitement étanche. Ses dimensions sont telles qu'il peut être introduit dans une boîte à gants. Le décassulfure de tétraphosphore est placé au fond du ballon externe. Le chauffage est réalisé au moyen d'une résistance électrique ou d'un bec bunsen, à une température inférieure au point de fusion. Le sublimat se rassemble sur le doigt de gant contenant un mélange réfrigérant.

Le décassulfure de tétraphosphore, produit commercial ou produit mal purifié, peut contenir un léger excès de soufre qui s'élimine par sublimation dès le début du chauffage. A une température très légèrement supérieure à 100C, les tensions de vapeur du soufre et du sulfure P_4S_{10} étant très différentes, la séparation d'un mélange S- P_4S_{10} est quantitative.

De plus, nous avons montré que, si on employait un produit qui a été mal protégé de l'humidité atmosphérique, il y avait formation d'oxysulfure de phosphore $P_4O_6S_4$ au cours de la sublimation. La caractérisation de cet oxysulfure de phosphore a été faite par analyse chimique, par étude de son diagramme de rayons X et par spectrophotométrie infra-rouge.

L'analyse chimique de l'oxysulfure $P_4O_6S_4$, après mise en solution par la méthode de Carius, conduit aux résultats suivants:

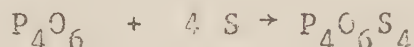
Figure XVII



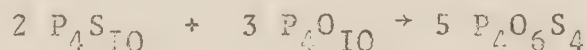
	%P	%S
Théoriques	35,6	37,0
Trouvés	35,7	36,1

Le spectre d'absorption infra-rouge de ce produit est identique à celui publié par H.GERDING ((65).

De plus, nous avons déterminé le diagramme de poudre du produit sublimé. L'indexation du spectre de l'oxysulfure $P_4O_6S_4$ n'étant pas connue, nous avons comparé les diagrammes de DEBYE-SCHERRER du produit sublimé et d'un oxysulfure que nous avons synthétisé. La préparation peut se faire soit par chauffage à 160 C, en tube scellé, du mélange P_4O_6 -S (71) (72)(73):



soit par chauffage à 450 C d'un mélange de décasulfure de tétraphosphore et d'anhydride phosphorique, correspondant à la réaction (66)(67)(68)(69)(70):



C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour synthétiser l'oxysulfure.

Après traitement thermique, nous avons purifié le produit obtenu par sublimation à 140-150 C.

L'examen des diagrammes de DEBYE-SCHERRER nous a montré que le produit sublimé est sans aucun doute l'oxysulfure de phosphore $P_4O_6S_4$.

Enfin, une étude récente, en 1967, signale que cet oxysulfure cristallise dans le système tétragonal (74), avec:

$$\begin{aligned} a &= 9,065 \text{ \AA} \\ c &= 13,55 \text{ \AA} \end{aligned}$$

TABLEAU XV

OXYSULFURE DE PHOSPHORE $P_4O_6S_4$

$d_{\text{mesurés}}$	I/I_0	$h\ k\ l$	$d_{\text{calculés}}$	$\sin^2\theta$
6,88	79	0 0 2	6,76	0,012555
6,48	72	1 1 0	6,41	0,014156
6,00	21	1 1 1	6,81	0,016440
4,70	47	1 1 2	4,65	0,026768
4,54	17	2 0 0	4,53	0,028778
3,90	43	2 1 1	3,90	0,038955
3,79	100	2 0 2	3,77	0,041237
3,50	11	2 1 2	3,49	0,048334
3,42	14	0 0 4	3,38	0,050729
3,04	38	3 0 0	3,02	0,064252
2,74	14	3 0 2	2,76	0,078933
2,20	35	3 2 3	2,20	0,122647
1,98	7	4 1 3	1,98	0,151414
1,84	5	4 1 4	1,84	0,175276
1,72	4	5 1 2	1,72	0,200489
1,51	5	6 0 0	1,51	0,260141
1,43	5	6 0 3	1,43	0,290015

A partir de ces valeurs de a et de c , nous avons calculé les valeurs théoriques des distances interréticulaires d et déterminé les indices $h k l$ des plans de la famille ayant donné la réflexion suivant l'angle de BRAGG θ . Nous rappelons que, dans le système tétragonal, il existe les relations:

$$d^{-1} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2) + Cl^2$$

avec

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{et} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Les valeurs des distances interréticulaires expérimentales et théoriques sont données dans le tableau XV.

Il est connu que l'oxysulfure de phosphore augmente la réactivité du décassulfure de tétraphosphore (75). Or, nous avons montré qu'un produit, qui a été mal protégé de l'humidité atmosphérique, contient une certaine quantité de cet oxysulfure $P_4O_6S_4$. Ceci peut déjà expliquer les différences de réactivité présentées par les produits commerciaux.

Quoiqu'il en soit, après avoir éliminé le soufre en excès et l'oxysulfure $P_4O_6S_4$ par sublimation à 140 C, nous avons poursuivi la sublimation du décassulfure de tétraphosphore en chauffant à une température supérieure à 200 C. Le sublimat est recueilli sur le tube interne du sublimateur et caractérisé par son diagramme de poudre. Nous avons essayé différentes températures de trempe de la vapeur (+ 10 C, 0 C, - 50 C et - 190 C) et nous avons observé que le produit sublimé sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide à une structure cristalline différente de la structure triclinique normale et identique à celui du décassulfure de tétraphosphore maintenu à une température supérieure à 177 C

(voir chapitre III). L'analyse chimique montre que ce produit a le même rapport atomique P/S que le décassulfure de tétraphosphore P_4S_{10} .

	% P	% S
Trouvés	28,0	71,5
Théoriques	27,9	72,1

En conclusion, la sublimation du décassulfure de tétraphosphore sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide nous a permis d'obtenir un produit qui répond lui aussi à la formule $(P_2S_5)_n$, et dont la structure cristalline est différente. Cette forme existe dès 177 C, mais la vitesse de transformation en forme triclinique stable à basse température est telle qu'il est impossible de l'observer seule à la température ambiante même après une trempe brutale du décassulfure fondu.

Dans la suite de ce travail, pour simplifier, nous appellerons la nouvelle forme du sulfure P_4S_{10} : "forme sublimée" et la forme classique triclinique "forme normale".

Nous avons comparé la réactivité du décassulfure, formes sublimée et normale. Puis nous avons étudié la structure cristalline de la nouvelle forme, sa stabilité, quelques propriétés physiques et chimiques, ainsi que son spectre infra-rouge. Nous avons déterminé aussi son enthalpie de formation et son enthalpie de transformation (cf. Chapitre VI).

Dans le tableau XVI suivant, nous donnons les réactivités des deux formes cristallines du décassulfure de tétraphosphore .

TABLEAU XVI

	R	P _{H₂O}
P ₄ S ₁₀ recuit 8h 30 à 200 C	1,5	4,9
P ₄ S ₁₀ sublimé	8,9	31,75

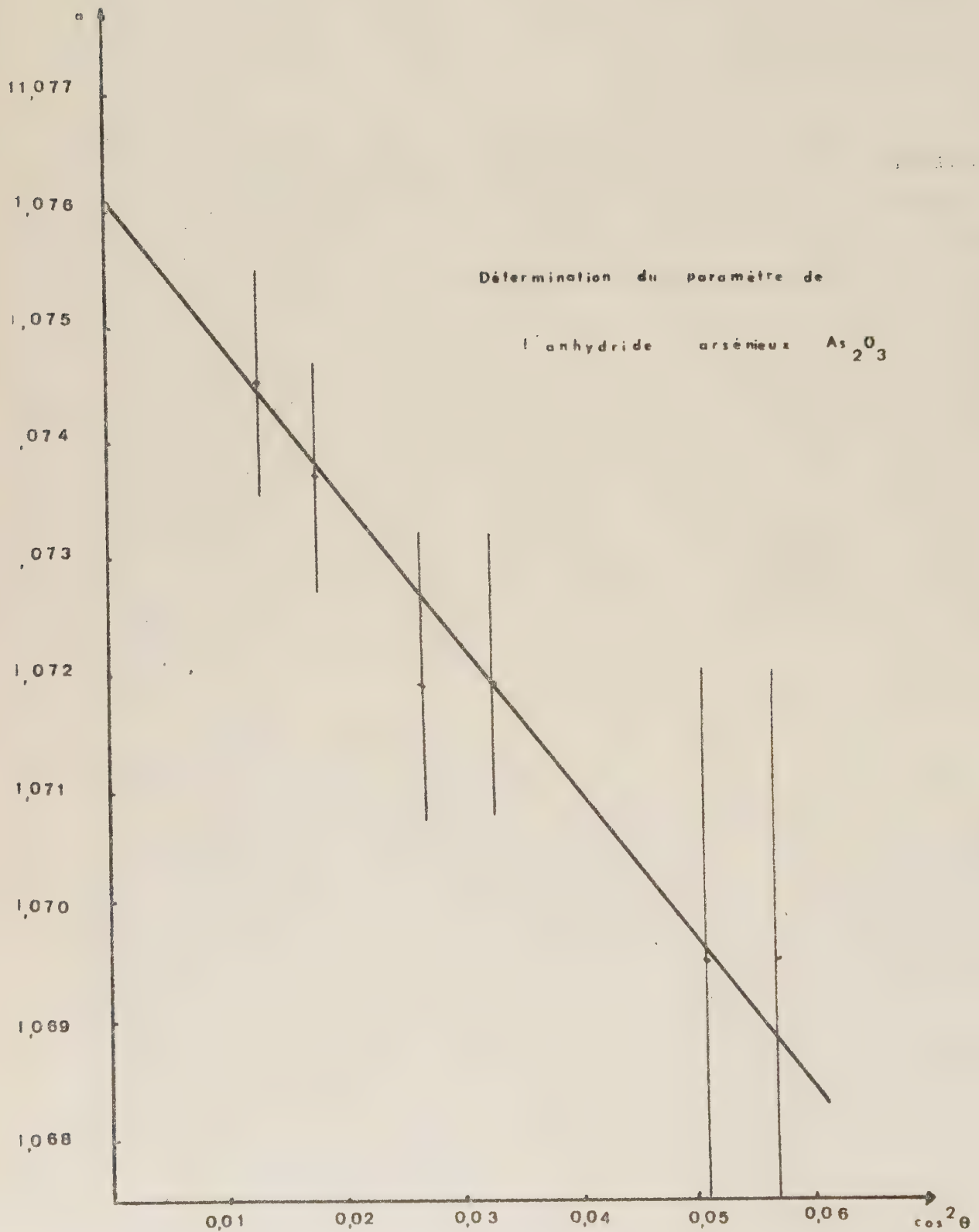
Nous pouvons constater que la forme sublimée a une **ré-activité** plus grande que la forme normale. Sa présence en proportion plus ou moins grande dans des échantillons peut donc expliquer les différentes réactivités rencontrées.

Les études radiocristallographiques ont été faites par diffraction de rayons X. La difficulté expérimentale résulte du fait que le décassulfure de tétraphosphore est très hygroscopique. Le monochromateur et le goniomètre n'ont pu être utilisés (les échantillons, protégés par du collodion ou par un ruban adhésif n'étant pas assez bien isolés de l'humidité atmosphérique). Nous avons tenté de déterminer le système cristallin et la dimension de la maille à partir de diagramme de DEBYE et SCHERRER. Le produit à analyser est placé dans un tube de verre de LINDEMANN (cette opération se faisant dans une boîte à gants en atmosphère d'azote sec). Le tube est alors scellé sous vide.

L'emploi de cette technique nécessite quelques précautions. Le diamètre de la chambre de DEBYE et SCHERRER doit être rigoureusement connu. En mesurant sur le spectre développé la distance séparant les centres de deux anneaux de diffraction situés dans les deux zones de diffraction, nous avons trouvé que les diamètres des anneaux devaient être multipliés par 1,0008 pour que 1mm corresponde à 1 degré.

Les erreurs systématiques ont été éliminées en utilisant la technique de l'étalon interne. Le choix de cet étalon a posé quelques problèmes : il doit d'abord cristalliser dans un système très simple (cubique si possible), posséder une très grande maille. La dernière difficulté est due à la réactivité du décassulfure de tétraphosphore sublimé.

FIG XVIII



C'est pour cette raison que nous avons éliminé un étalon très classique habituellement dans ce genre de mesures : le nitrate de plomb (cubique de paramètre 7,84 Å) qui oxyde le produit par simple broyage dans un mortier d'agate, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Le spectre ainsi obtenu présente des raies nouvelles, n'appartenant ni au décasulfure sublimé ni au nitrate de plomb.

Nous avons finalement choisi l'anhydride arsénieux As_2O_3 , cristallisant dans le système cubique à faces centrées, dont le paramètre a été déterminé par SWANSON et TATGE (113). Pour vérifier que l'étalon As_2O_3 que nous avons utilisé ne présente pas de modification de maille cristalline, nous avons recalculé la valeur de son paramètre à partir de son diagramme de poudre par la méthode de BRADLEY et JAY (120) (121). Pour cela, nous avons mesuré, à l'aide d'une règle à vernier, le diamètre de plusieurs raies pour lesquelles l'angle de diffraction θ est supérieur à 60° . En effet, l'erreur relative dans l'évaluation des distances réticulaires d est proportionnelle à $\cotg \theta$ (elle tend vers 0 quand l'angle θ tend vers 90°). Les erreurs sont particulièrement faibles dans les régions des spectres en retour. Sur le tableau XVII, nous avons indiqué les valeurs trouvées pour le paramètre a de l'anhydride arsénieux en fonction de l'angle de BRAGG θ (calculé à partir des diamètres de raies de diffraction) et en tenant compte de la valeur exacte du diamètre de la chambre de DEBYE-SCHERRER utilisée. Nous rappelons que dans le système cubique, l'angle de BRAGG θ et le paramètre a sont reliés par l'équation :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

La valeur exacte du paramètre a de l'anhydride arsénieux est celle que l'on extrapole pour l'angle de BRAGG $\theta = \frac{\pi}{2}$. Pour cela nous avons porté sur un graphique (cf fig. XVIII, page 84) la valeur du paramètre a en fonction de $\cos^2 \theta$: il est montré, en effet, que les erreurs

TABLEAU XVII

doublet	L_{lue}	$L_{360\text{mm}}$	d	$\cos^2 \theta$	$h^2+k^2+l^2$	a
α_1	274,25	274,47	0,82700	0,1326	179	11,0645
α_2	275,70	275,92	0,82720	0,12862	179	11,0672
α_1	288,15	288,33	0,8094	0,095	187	11,06878
α_2	290,00	290,23	0,8094	0,090	187	11,06873
α_1	305,00	305,24	0,7927	0,0569	195	11,0695
α_2	307,40	307,65	0,7927	0,05126	195	11,0695
α_1	318,50	318,75	0,7829	0,0326	200	11,07188
α_2	321,75	322,00	0,7829	0,027325	200	11,07188
α_1	329,00	329,26	0,77722	0,0182	203	11,0737
α_2	333,40	333,67	0,77728	0,01313	203	11,0745

$$\text{Cu } K\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA}$$

$$\text{Cu } K\alpha_2 = 1,54434 \text{ \AA}$$

systématiques dues à l'excentricité et à la contraction du film sont proportionnelles à $\cos^2 \theta$ quand l'angle θ est grand. Seule la correction d'absorption suit une loi différente et peut incurver la courbe. Les traits verticaux correspondent à une erreur de lecture de 0,05 mm. Par extrapolation à $\cos \theta = 0$, nous avons trouvé pour paramètre de l'anhydride arsénieux employé :

$$a = 11,076 \text{ \AA}$$

Puis nous avons tracé la courbe $\Delta \sin^2 \theta$ en fonction de $\sin^2 \theta$: $\Delta \sin^2 \theta$ étant la différence entre les $\sin^2 \theta_{hkl}$ correspondants à la valeur exacte du paramètre $a=11,76 \text{ \AA}$, et les $\sin^2 \theta_{hkl}$ mesurés (cf figure XIX, page 90). Les calculs sont exposés dans le tableau XVIII

Le dépouillement du spectre de DEBYE-SCHERRER de la forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore est exposé dans le tableau XIX, $\sin^2 \theta$ est déterminé à partir de la courbe XIX. De l'étude de ce tableau XIX, il semble que toutes les valeurs de $\sin^2 \theta$ corrigées sont des multiples de la même quantité 0,001931. La forme sublimée cristalliserait dans un système cubique. Toutes les valeurs corrigées de $\sin^2 \theta$ sont proportionnelles à 0,001931, vérifiant la relation suivante valable dans le cas des systèmes cubiques :

$$\sin^2 \theta = AN$$

dans laquelle A est une constante égale à $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ et dans laquelle N a pour valeur la somme des carrés des indices h, k , et l . Connaissant A (0,001931) et λ (1,5418 Å), nous avons déduit la valeur du paramètre a de la maille cristalline.

$$a = 17,54 \text{ angströms.}$$

Nous avons indiqué sur le tableau XIX, les valeurs des indices possibles h, k, l , et de $\sin^2 \theta$ calculés d'après celle de a (17,54 Å). La différence entre les valeurs de $\sin^2 \theta$ mesurées et calculées est toujours inférieure à l'erreur admise de 0,05 mm sur la mesure du diamètre des raies de diffraction. Le tableau XX, page 92, fournit les valeurs des distances réticulaires observées et calculées.

TABLEAU XVIII. (Suite)

L_{mm}	I	L_{360}	$\sin^2 \theta$	$\Delta \sin^2 \theta$ 10^{-5}	$\sin^2 \theta$ cor.	δ 10^{-5}	$\sin^2 \theta$ calc.	h k l	N
(198,9	f	:199,06	:0,58281	169	:	:	:0,58032	10.4.2.	120)
(202,5	m ⁻	:202,66	:0,59826	140	:	:	:0,49966	11.1.1)	123)
							775		
(211,4	m ⁻	:211,57	:0,63613	261	:	:	:0,63352	11.3.1)	131)
							9.7.1)		
							9.5.5.		
(212,4	tf	:212,51	:0,64005	175	:	:	:0,63835	10.4.4)	132)
							8. 8.2)		
(217,2	tf	:217,37	:0,66003	233	:	:	:0,65770	10.6.0)	136)
							8.8.2)		
(221,0	tf	:221,17	:0,67591	371	:	:	:0,67220	11.3.3)	139)
							9.7.3)		
(230,6	F ⁻	:230,78	:0,71289	200	:	:	:0,71089	11.5.1)	147)
							7.7.7)		
(236,60		:236,79	:0,73781	209	:	:	:0,73990	12.2.2)	152)
							10.6.4)		
(237,20		:237,39	:0,74012	22	:	:	:0,73990		152)
(252,00		:252,20	:0,79459	335	:	:	:0,79794	12.4.2)	164)
							10.8.0)		
(253,20		:253,40	:0,79904	110	:	:	:0,79794	8.8.6	164)
(257,0		:257,20	:0,81194	51	:	:	:0,812448	10.8.2	168)
(258,20		:258,40	:0,81611	363	:	:	:0,812448		168)
(262,0		:262,21	:0,82868	311	:	:	:0,83179	10.6.6	172)
(263,30		:263,51	:0,83284	105	:	:	:0,83179		172)
(268,0		:268,21	:0,84796	317	:	:	:0,85113	12.4.4.	176)
(269,60		:269,81	:0,85294	181	:	:	:0,85113		176)
(274,25		:274,47	:0,86706	342	:	:	:0,87048	13.3.1)	179)
							11.7.3)		
							9.7.7)		
(275,70		:275,92	:0,87138	90	:	:	:0,87048		179)
(288,15		:288,38	:0,90569	136	:	:	:0,90433	12.6.4	187)
(290,00		:290,23	:0,91008	575	:	:	:0, -	13.3.3)	187)
							9.9.5)		
(305,00		:305,24	:0,94391	89	:	:	:0,94302	13.5.1)	195)
							11.7.5)		
(307,40		:307,65			:	:	-		195)
(318,50		:318,75	:0,96792	72	:	:	:0,96720	10.8.6)	
							14.2.0)		
(321,75		:322			:	:	-	10.10.0	200)
(329,00		:329,26	:0,98212	41	:	:	:0,98171	11.9.1)	203)
							13.5.3)		
(333,4		:338,67			:	:			203)

FIG XIX

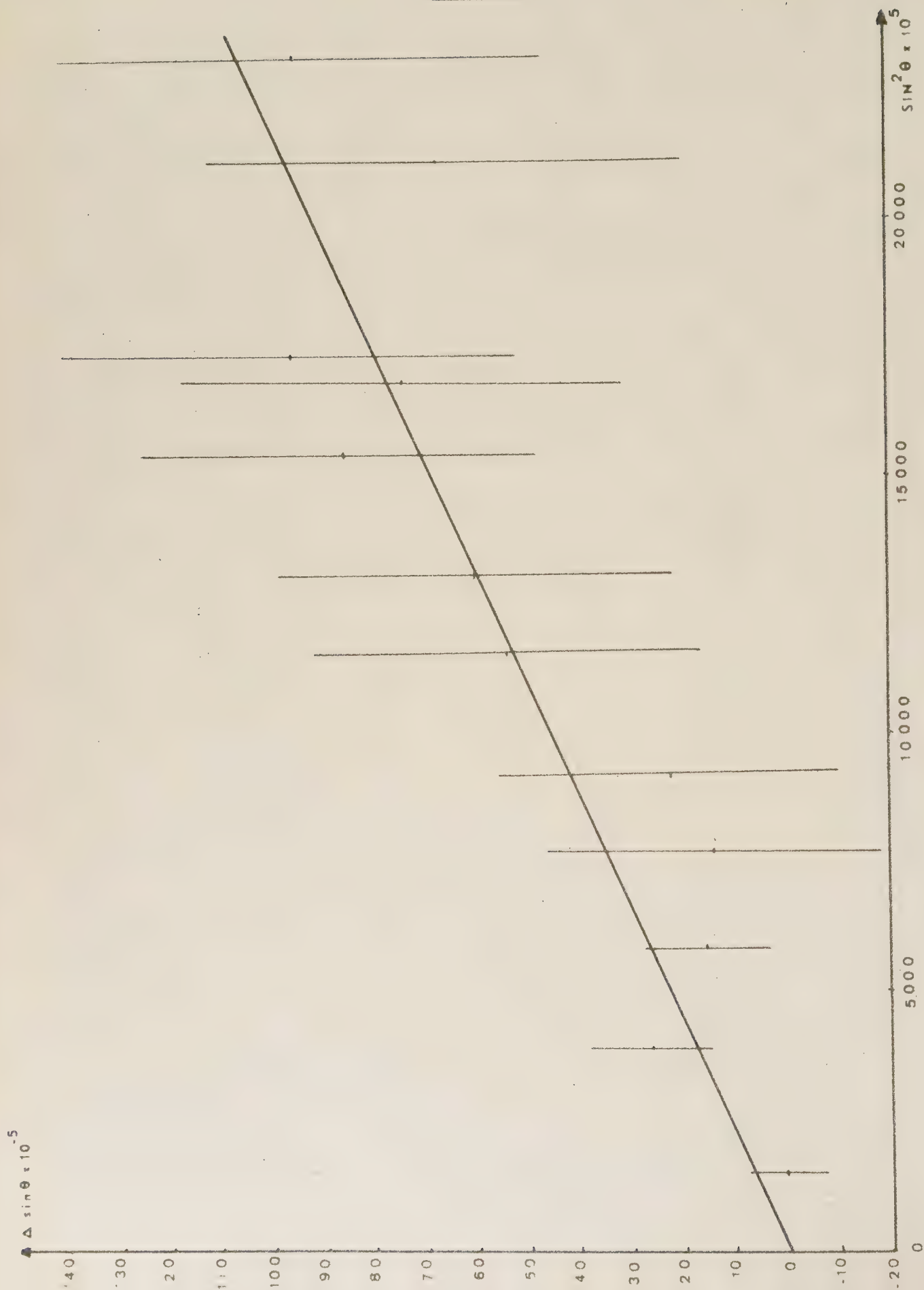


TABLEAU XIX

L	I/I ₀	L ₃₆₀	$\sin^2 \theta_0$ 10 ⁵	$\Delta \sin^2 \theta$ 10 ⁵	$\sin^2 \theta$ cor- rigé 10 ⁵	$\delta x 10^5$	$\sin^2 \theta$ cal- culé 10 ⁵	hkl	N
20,10	30	20,11	775	5	770	0	772	200	4
24,70	100	24,72	1160	10	1150	7	1158	211	6
32,20	8	32,22	1953	13	1940	12	1931	310	10
37,95	24	37,98	2724	16	2708	21	2703	321	14
40,50	15	40,53	3095	18	3077	22	3089	400	16
43,05	37	43,08	3490	19	3471	25	3476	411	18
								330	
45,40	17	45,44	3884	20	3864	25	3862	420	20
47,65	31	47,69	4264	22	4242	26	4248	338	22
51,80	32	51,84	5022	25	5000	28	5020	510	26
55,85	32	55,89	5825	27	5798	31	5793	521	30
59,55	23	59,60	6611	31	6580	32	6565	530	34
								433	
61,20	23	61,25	6973	33	6940	33	6951	600	36
								442	
63,00	29	63,05	7383	35	7348	34	7338	611	38
								532	
64,70	8	64,75	7773	35	7738	36	7724	620	40
72,30	4	72,35	9704	43	9661	39	9656	710	50
74,00	6	74,06	10086	44	10042	40	10041	640	52
75,80	10	75,86	10492	46	10456	41	10427	721	54
								633	
								552	
81,10	14	81,16	12075	52	12025	43	11972	732	62
								651	
83,70	7	83,76	12745	54	12689	43	12744	554	66
								811	
								741	
85,15	6	85,22	13195	56	13139	46	13131	820	68
								644	
91,55	10	91,62	15141	64	15077	47	15062	752	78
96,40	4	96,47	16695	70	16625	50	16607	761	86
								921	
101,05	3	101,13	18240	76	18164	52	18151	932	94
								763	
104,35	7	104,43	19354	80	19284	52	19310	1000	100
105,50	6	105,58	19770	82	19688	52	19696	1011	102
110,00	6	110,08	21321	88	21233	54	21241	11031	110
113,35	6	113,44	22428	92	22336	55	22399	1040	116

TABLEAU XX

$d(\text{\AA})_{\text{obs.}}$ hkl	$d(\text{\AA})_{\text{calc.}}$ hkl	I/I_0	h k l
8,78	8,77	30	200
7,19	7,16	100	211
5,53	5,54	8	310
4,68	4,69	24	321
4,39	4,39	15	400
4,14	4,13	37	411
			300
3,922	3,922	17	420
3,743	3,739	31	332
3,447	3,439	32	510
3,202	3,203	32	521
3,005	3,008	23	530
			433
2,926	2,923	23	600
			442
2,844	2,845	29	611
			532
2,771	2,773	8	620
2,480	2,480	4	710
2,433	2,432	6	640
2,384	2,387	10	721
			633
			552
2,223	2,227	14	732
			651
2,164	2,159	7	554
			811
			741
2,127	2,127	6	820
			644
1,985	1,985	10	752
1,891	1,891	4	761
			921
			655
1,809	1,809	8	932
			763
1,755	1,754	7	1000
1,737	1,736	6	1011
1,673	1,672	6	1031
1,631	1,628	6	1040

D'autre part, toutes les valeurs trouvées pour H sont paires, ce qui tendrait à prouver que la forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore aurait une structure cubique centrée.

Remarque : l'existence de cette transition solide-solide entre une structure cubique n'est pas surprenante. J. TIMMERMANS a montré que beaucoup de composés cristallins de haute symétrie moléculaire présentent une transition solide-solide avec un état cristallin à structure cubique ou hexagonale (114).

3 - Propriétés physiques

Le décasulfure de tétraphosphore sublimé est un produit jaune vif, beaucoup plus hygroscopique que la forme normale. Au bout de quelques minutes, exposé à l'humidité atmosphérique, il se recouvre d'une couche d'eau, et s'hydrolyse avec formation de sulfure d'hydrogène et d'acides phosphoriques.

La réactivité du décasulfure de tétraphosphore sublimé est très grande et diminue suivant le traitement thermique. Ceci nous a amené à étudier la stabilité thermique de cette forme.

Nous avons montré que la réactivité diminue en même temps que la forme sublimée se transforme en forme normale, de la façon suivante : le produit sublimé est placé dans un tube pyrex. Le chauffage est réalisé sous atmosphère d'azote sec, au moyen d'un four. Après traitement thermique, le tube est ouvert dans une boîte à gants, et le produit est étudié par diffraction de rayons X.

Suivant la température du traitement, la transformation de la forme normale nécessite un temps plus ou moins long. A 50 C, même après plusieurs jours, la forme sublimée reste inchangée. A 80 C, il faut attendre quinze heures avant de voir apparaître les raies les plus intenses de la forme normale ; même au bout de 72 heures la transformation n'est pas totale. Pour des températures supérieures à 120 C, la transformation est totale au bout d'un temps de quelques

heures . La durée du traitement dépend de la température : en particulier à 300 C, température supérieure au point de fusion, la forme normale est obtenue instantanément.

La solubilité de la forme sublimée dans les solvants comme le sulfure de carbone et le benzène n'est pas grande mais elle est supérieure à celle de la forme normale. En particulier, elle est de l'ordre de 1 gramme pour 1000 grammes de benzène à +10 C, la forme normale est insoluble dans ce solvant. Il nous faut remarquer que la dissolution de la forme sublimée entraîne sa transformation. Une solution dans le sulfure de carbone chauffée à la température de reflux pendant quinze minutes, dans une atmosphère inerte, laisse après évaporation du solvant la forme normale. A froid, dans le même solvant, la transformation est plus longue et totale au bout de un ou deux jours. La faible différence de solubilité des deux formes et surtout la transformation de la forme sublimée rendent impossible la séparation des deux formes.

La forme sublimée est stable à la lumière. Un échantillon placé dans un tube de silice, irradié pendant 3 heures par une lampe génératrice de rayons ultra-violet, de puissance 400 W, dont le maximum d'intensité se situe vers 0,254 microns, ne subit aucune transformation . Cependant, il y a apparition d'un anneau diffus sur le spectre de DEBYE-SCHERRER. Nous n'avons pu montrer s'il provenait d'une hydrolyse partielle, toujours possible, du décasulfure sublimé, ou de la présence d'une forme amorphe. Cet anneau diffus est également observé sur le spectre de poudre d'un produit conservé pendant plusieurs mois.

La forme sublimée est stable sous l'action de fortes pressions à la température ambiante. Nous avons constaté aucune transformation avec des pressions de l'ordre de douze tonnes par cm^2 .

Cette étude montre que l'action de la chaleur et des solvants, qui a pour effet de diminuer la réactivité du

décasulfure de tétraphosphore, provoque la transformation de la forme sublimée en la forme normale. Il semble donc que la grande réactivité d'un produit soit due à la présence de cette forme sublimée.

4 - Etude structurale de la forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore

Si la structure moléculaire de la forme triclinique du décasulfure de tétraphosphore ne présente aucune ambiguïté, il en est, par contre, tout autrement pour la forme sublimée. D'après des mesures de densité de vapeur, il apparaît qu'à l'état vapeur le décasulfure de tétraphosphore existe sous la forme du monomère P_2S_5 (64). COWLEY pense plutôt que ce sulfure est dissocié en radicaux libres de P_2S_5 (138).

FOERTHMANN et SCHNEIDER ont montré que le décasulfure est polymérisé à l'état liquide (12), la masse moléculaire du sulfure fondu étant de $(P_2S_5)_{3,5 \pm 0,4}$. L'enchainement des molécules doit se faire par l'intermédiaire des atomes de soufre terminaux. Cette polymérisation explique la coloration rouge et la grande viscosité du sulfure fondu.

Le problème que nous nous sommes posé est la détermination du degré de polymérisation du décasulfure de tétraphosphore sublimé sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide.

La mesure de sa masse moléculaire s'est révélée impossible à l'aide des méthodes classiques. La principale difficulté que nous avons rencontrée est la faible solubilité du produit dans les solvants. Des essais de cryométrie et de tonométrie ont été tentés sans succès dans le sulfure de carbone. De plus, le solvant, même à froid, semble avoir une influence sur le degré de polymérisation; aussi, avons-nous tenté d'éclaircir le problème par spectrophotométrie infra-rouge, technique directement liée à la structure des composés.

L'absorption infra-rouge des sulfures de phosphore a fait l'objet de peu d'études. R.C. GORE donne le spectre

150

200

250

Microns

Transmission

P₄S₁₀

normal

P₄S₁₀

sublimé

900

800

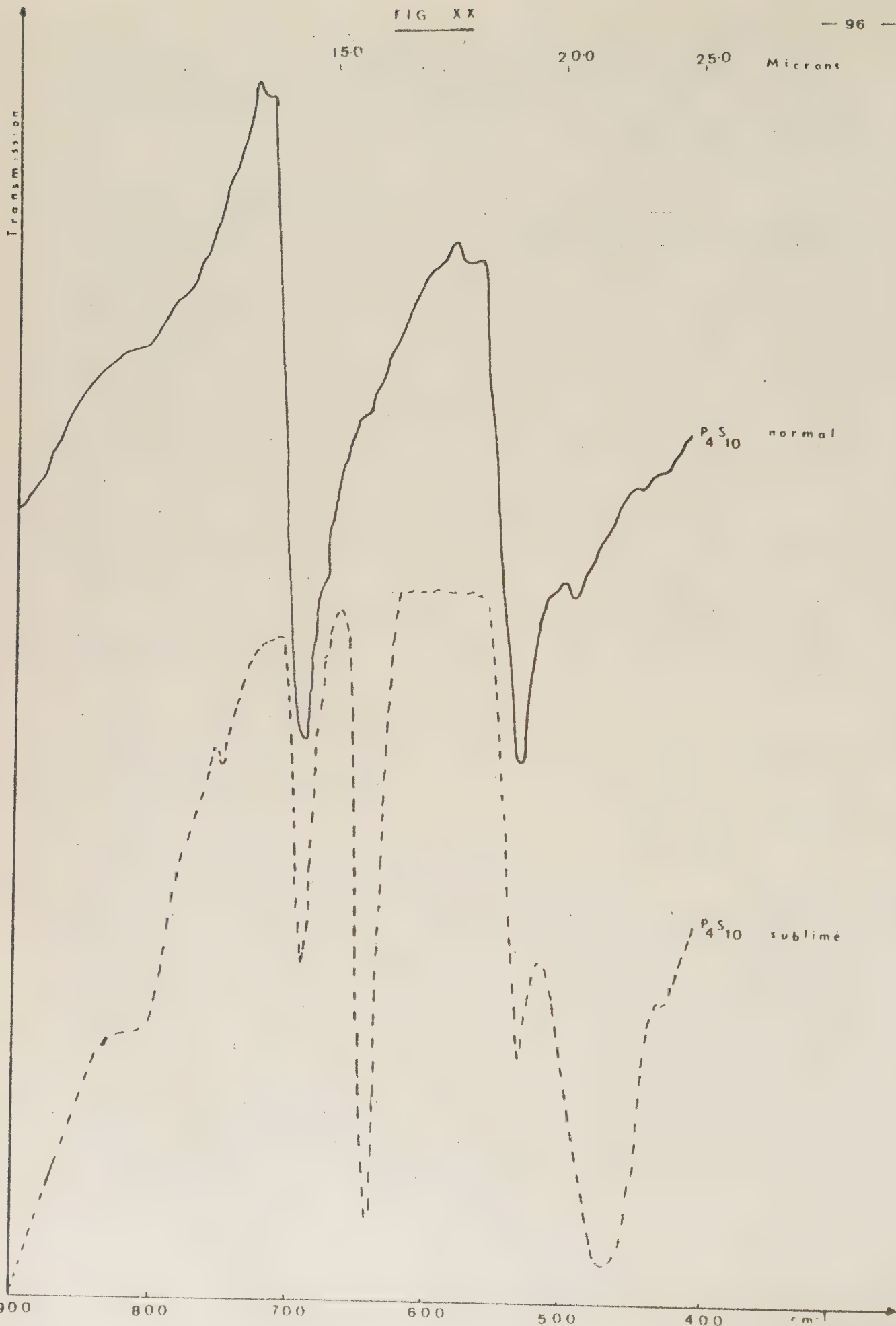
700

600

500

400

cm⁻¹



infra-rouge du décassulfure de tétraphosphore (77). F.N. HOOGE a calculé qu'un groupement isolé P=S absorbe à 675 cm^{-1} (78). A.R. PITOCHELLI donne les maxima d'absorption pour le décassulfure, l'heptasulfure, le pentasulfure et le trisulfure de tétraphosphore (79). Enfin, très récemment, E. STEGER a complété les spectres d'absorption infra-rouge jusqu'à 300 cm^{-1} , en opérant avec des pastilles de chlorure d'argent (80).

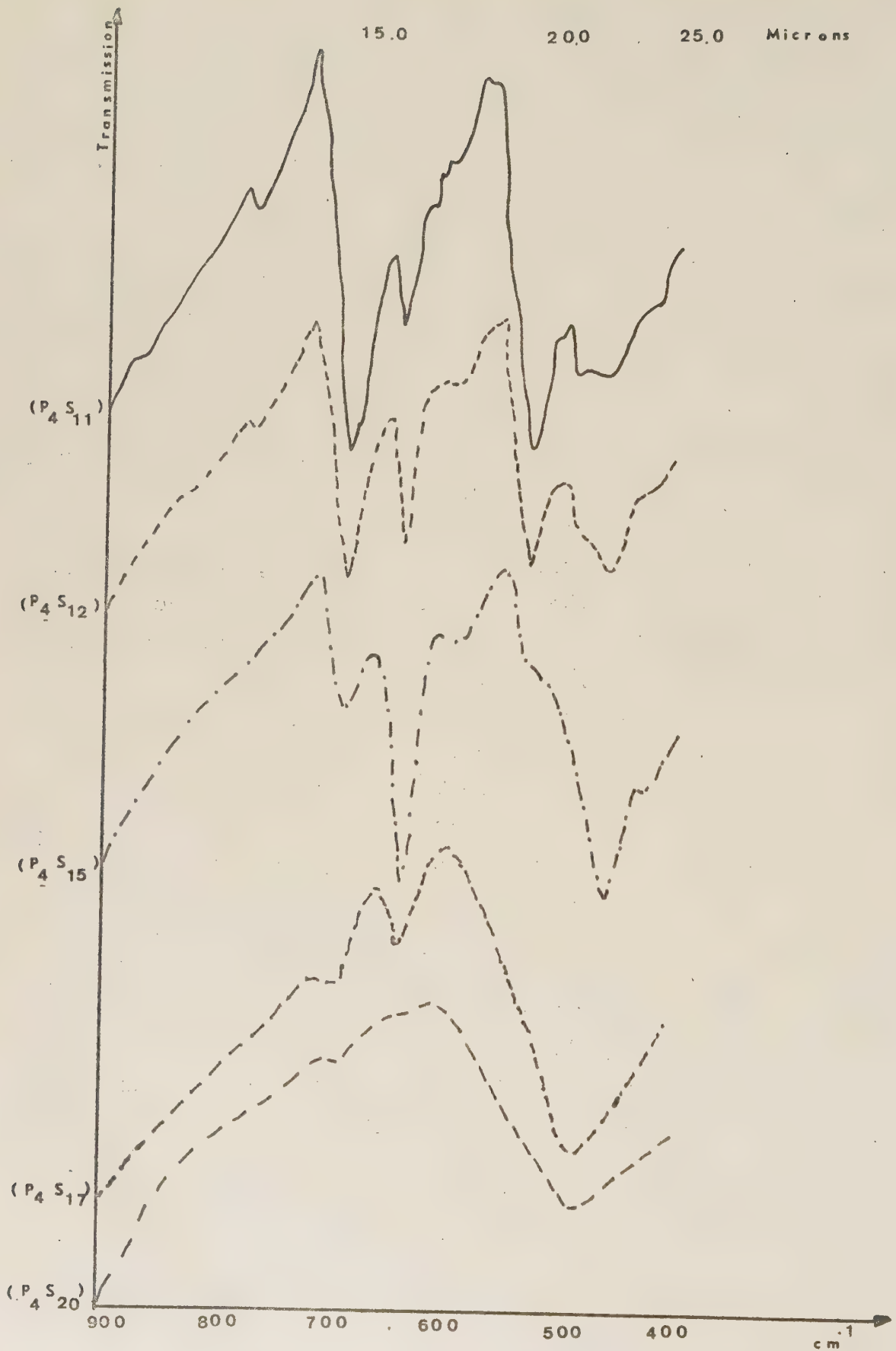
Afin de rendre notre étude plus complète, nous avons travaillé sur les deux formes cristallines du décassulfure de tétraphosphore, soit à l'état solide en utilisant la technique du pastillage dans le bromure de potassium (les pastilles contenant 1 % de sulfure), soit en solution saturée à la température ambiante dans le sulfure de carbone. Les solutions ont été étudiées dans une cellule à fenêtre de bromure de potassium sous une épaisseur de 0,25 mm.

L'interprétation des spectres de la forme normale ne présente aucune difficulté. A l'état solide, comme à l'état de solution, nous n'avons constaté aucune différence, aux effets de solvant près. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature (77,79,80).

Dans le cas de la forme sublimée, le problème est plus complexe. En solution dans le sulfure de carbone, le spectre est rigoureusement identique à celui de la forme normale. Cette similitude spectrale laisse donc prévoir une structure moléculaire identique en solution pour les deux formes. A l'état solide, l'étude comparée des spectres des deux formes montre, sur celui de la forme sublimée, l'apparition de bandes d'absorption pour les fréquences 640 et 470 cm^{-1} , et une diminution d'intensité des absorptions à 690 et 530 cm^{-1} (tableau XXI, page 99).

Les sulfures de phosphore ne présentent aucune bande de vibration caractéristique entre 4000 et 800 cm^{-1} , nous avons représenté sur la figure XX (page 96) les spectres d'absorption infra-rouge dans la zone de fréquences $800-400\text{ cm}^{-1}$ des deux formes cristallines du décassulfure de tétraphosphore.

FIG XX



TABEAU XXI

P_4S_{10} normal		P_4S_{10} sublimé	
ν (cm^{-1})	I	ν (cm^{-1})	I
690	forte	690	moyenne
-		640	forte
530	forte	530	moyenne
-		470	forte
440	faible	-	-

La présence de ces bandes d'absorption à 640 et 470 cm^{-1} peut être expliquée si nous admettons que la forme sublimée est polymérisée à l'état solide : l'enchaînement des molécules monomères se faisant par des liaisons soufre-soufre. En effet, nous avons comparé le spectre d'absorption infra-rouge du produit sublimé à ceux de divers mélanges de composition P_4S_{10+x} (avec $x=1,2,5,7,10$). D'après FOERTHMANN (12), ces mélanges ne contiennent pas de molécules P_2S_5 , mais des polymères contenant des liaisons soufre-soufre, répondant à la formule $(P_2S_5S_x)_n$.

Nous avons préparé ces polymères en chauffant à 350 C des mélanges de décassulfure de tétraphosphore et de soufre, en tube scellé. Après fusion, les mélanges sont trempés à la température ambiante. Nous avons obtenu, alors, des produits vert sombre, dans lesquels, on ne peut retirer du soufre par extraction par le sulfure de carbone.

D'après l'étude des spectres infra-rouges (figure XXI, page 98) de ces différents polymères, nous constatons que lorsque la teneur en soufre croît, donc lorsque le nombre de liaisons soufre-soufre croît, il y a augmentation des absorptions à 640 cm^{-1} et à 470 cm^{-1} , cette dernière se déplace légèrement vers les fréquences supérieures. Pour une teneur en soufre supérieure à 81,5 % (P_4S_{17}), le spectre évolue diffé-

remment, seule subsiste l'absorption à 480 cm^{-1} . Il est à remarquer que ces polymères sont de moins en moins bien cristallisés quand la teneur en soufre augmente, pour la composition de P_4S_{17} , le produit est complètement amorphe aux rayons X.

En conclusion, les absorptions à 640 et à 470 cm^{-1} seraient dues à la présence de liaisons soufre-soufre. La fréquence 470 cm^{-1} est en accord avec NAKAMOTO qui la situe entre 525 et 450 cm^{-1} (81). La diminution des absorptions à 690 et à 530 cm^{-1} (fréquences attribuées à la liaison $\text{P}=\text{S}$) nous laisse supposer que les atomes de soufre concernés sont les atomes de soufre terminaux (figure IV, page 20), et, par suite, qu'il y a rupture des liaisons $\text{P}=\text{S}$ et formation de chaînes $\text{P}-\text{S}-\text{S}-\text{P}$. Notre résultat semble confirmer l'hypothèse de FOEP-THMANN qui supposait la présence de polymères $(\text{P}_2\text{S}_5)_n$ dans le produit réactif (12).

La spectrophotométrie infra-rouge donne plus de renseignements sur la réactivité possible du décasulfure de tétraphosphore que la diffraction de rayons X. Nous avons vu que ce n'est que dans le cas où il est sublimé sur une paroi refroidie à l'air liquide que le sulfure peut être différencié de la forme normale peu réactive. Dans tous les autres cas (produits trempés ou recuits), les diagrammes de DEBYE-SCHERRER sont presque identiques, malgré la grande différence de réactivité de ces produits. Ces spectres sont peu exploitables, à cause de leur complexité. Par spectrophotométrie infra-rouge, nous avons constaté qu'il est possible de prévoir si un sulfure P_4S_{10} est plus ou moins réactif par la présence des absorptions à 640 et à 470 cm^{-1} : un produit à grande réactivité absorbe fortement pour ces fréquences, un produit à faible réactivité absorbe peu ou pas du tout. Nous avons démontré ce résultat de la façon suivante : nous savons que la réactivité du décasulfure de tétraphosphore réactif diminue si on le soumet à un traitement thermique. Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-rouge du décasulfure de tétra-

phosphore fondu puis trempé à la température de l'air liquide, et de ce produit recuit aux températures de 130 C, 180 C et 220 C pendant le même temps (20 heures).

Nous avons représenté sur la figure XXIa (page 102) ces différents spectres dans la zone de fréquences : 900-400 cm^{-1} . L'étude de ces spectres montre que les absorptions à 640 et à 470 cm^{-1} ont une intensité relative inférieure à celle du produit sublimé, et qu'elles diminuent au fur et à mesure que la réactivité décroît.

Nous avons montré que la réactivité du décasulfure de tétraphosphore est fonction de l'importance des absorptions à 640 et à 470 cm^{-1} , donc en fait de la teneur du produit envisagé en molécules $(\text{P}_2\text{S}_5)_n$ associées par des liaisons soufre-soufre.

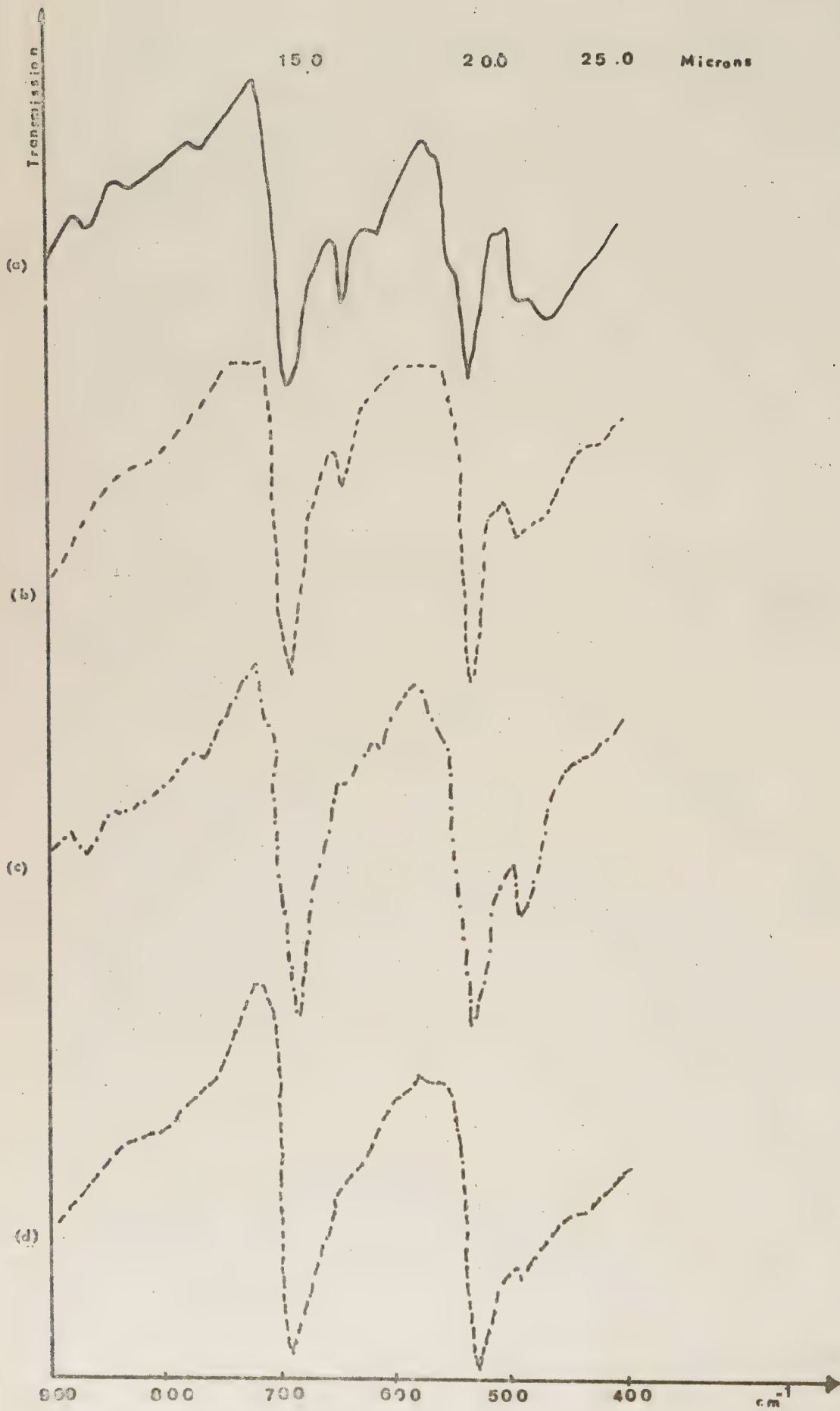
4 - CONCLUSIONS

Nous avons trouvé que le décasulfure de tétraphosphore peut exister sous deux formes cristallines : une forme triclinique stable et une forme cubique instable à la température ambiante ($a = 17,54 \text{ \AA}$) ; nous avons obtenu cette forme à l'état pur en sublimant le sulfure triclinique sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide.

C'est la présence ou l'absence de cette nouvelle forme qui est responsable de la réactivité plus ou moins grande d'un sulfure donné.

Par spectrophotométrie infra-rouge, nous avons mis en évidence l'existence de liaison soufre-soufre dans tous les produits réactifs. Le décasulfure sublimé est certainement formé de polymères $(\text{P}_2\text{S}_5)_n$. L'action des solvants sur cette forme a malheureusement rendu impossible la détermination exacte de son degré de polymérisation.

FIG XXI a



II - CAS DU TRISULFURE DE TETRAPHOSPHORE

I - Introduction

Il a été signalé l'existence d'une modification cristalline du trisulfure de tétraphosphore. Le premier R. BOULOUCH (16) attribua la rupture sur la courbe des points de fusion à 44 C à l'existence d'une seconde variété allotropique. Cette modification a été aussi signalée par A. STOCK (7), Y.C. LEUNG (88,91) et DIXON (92). Notre tracé du diagramme de phases du système phosphore-soufre confirme les résultats précédents.

Il n'existe que peu d'indications sur cette forme : aucune méthode de préparation n'est précisée. Sa stabilité n'a pas été étudiée. Sa structure est inconnue. Cependant, DIXON (92) a publié son spectre de diffraction de rayons X : il a obtenu cette forme en chauffant le trisulfure dans un tube de verre de LINDEMANN à une température de l'ordre de 100 C. L. CLEVER (93) a montré que la transformation du trisulfure se produit à 313,9 K, avec :

$$\Delta H_t = 2,464 \quad 0,01 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S_t = 7,85 \quad 0,03 \text{ cal/mole.K}$$

Les auteurs appellent cette forme : forme de haute température par opposition à la forme normale qui est appelée : forme de basse température.

2 - Préparations

La forme de haute température n'est stable qu'à une température supérieure à 313,9 K d'après CLEVER (93) ou à 313 K d'après notre travail. Toutefois, au cours de nos mesures d'analyse thermique, nous avons remarqué qu'elle peut rester en surfusion à la température ambiante. Cependant, nous avons constaté sa transformation en forme stable en broyant le trisulfure de tétraphosphore, préparé suivant la méthode précédemment décrite (action du phosphore rouge sur le

sulfure, P_4S_{10}), et trempé à partir de l'état liquide à la température de l'air liquide. Le spectre de Debye-Scherrer du sulfure trempé et broyé, est identique à celui de la forme orthorhombique de basse température. Par sublimation du trisulfure sur une paroi froide, le produit obtenu est un mélange des deux formes cristallines.

Nous avons préparé la forme de haute température par les méthodes suivantes :

Le trisulfure de tétraphosphore normal, étant très soluble dans le sulfure de carbone et dans le benzène, nous en dissolvons 0,5 gramme dans 100 grammes de sulfure de carbone. Nous introduisons cette solution dans un ballon de 500 cm^3 . Puis, nous chassons le solvant sous vide, en chauffant à une température inférieure à 100 C. Après évaporation totale du solvant, les parois du ballon sont recouvertes d'un produit jaune; nous maintenons encore le chauffage quelques minutes à la même température. L'examen du spectre de diffraction de rayons X du produit déposé sur les parois nous a montré la seule présence de la forme de haute température. L'indexation du diagramme de poudre est reproduite sur le tableau XXII (page 107). Le petit nombre de raies de diffraction rend difficile la détermination de son système cristallin.

La transformation du trisulfure de tétraphosphore normal en sa forme de haute température peut être réalisée en brûlant du phosphore blanc au sein d'un mélange trisulfure-phosphore blanc. Nous avons opéré de la façon suivante : nous réalisons, dans un ballon, un mélange de trisulfure et de phosphore blanc, tel que le rapport atomique P/S soit voisin de deux. Ce mélange est liquide à la température ambiante. Par apport d'oxygène, le phosphore brûle en dégageant suffisamment d'énergie pour transformer le trisulfure en sa forme de haute température, et provoquer sa sublimation le long des parois du ballon réactionnel. Après traitement par le sulfure de carbone, pour éliminer l'anhydride phosphorique insoluble, et évaporation à froid du solvant, nous avons obtenu la forme de haute température.

Enfin, nous avons trouvé une autre méthode de préparation. Nous chauffons, en tube scellé, pendant plusieurs heures à 450 C, un mélange de soufre et de phosphore rouge, ou de décasulfure, ou d'hentasulfure de tétraphosphore, avec un rapport atomique P/S de l'ordre de deux tiers. Après refroidissement à la température ambiante, nous traitons le résidu par de l'eau bouillante, ceci pendant plusieurs heures. Ce traitement a pour but l'élimination des sulfures de phosphore, à l'exception du trisulfure. Le résidu, filtré et séché sous vide, est la forme de haute température. Le rendement de cette préparation, calculé à partir du phosphore total, est de l'ordre de 15 %.

3 - Propriétés du trisulfure de haute température

Notre étude de la stabilité de cette forme peut être résumée ainsi : cette forme résiste à l'action des solvants à chaud, l'eau à l'ébullition ne l'hydrolyse que lentement, l'eau froide ne la décompose pas. Elle peut se conserver plusieurs mois sous vide en tube scellé. Par contre, elle se transforme rapidement par distillation en sa forme stable, si le distillat est recueilli sur une paroi maintenue à une température supérieure à 0 C.

L'addition d'acide nitrique concentré provoque l'inflammation spontanée de la forme de haute température. Cette propriété la rapproche du phosphore blanc. L'inflammation de la forme normale n'a pas lieu dans ces conditions.

Afin d'expliquer les différences de réactivité présentées par le sulfure P_4S_3 , nous avons vérifié que la réactivité de la forme de haute température est supérieure à celle de la forme de basse température. Le sulfure P_4S_3 étant très peu hydrllysable à froid, nous avons défini la réactivité par le pourcentage de phosphore transformé en acide orthophosphorique, après action de l'eau à l'ébullition pendant une heure, et :

$$P_{H_2O} = \frac{(\text{volume NaOH entre les 2 inflexions}) \times 5,5}{\text{poids de l'échantillon}}$$

	R_{H_2O}
Forme de basse température	0
Forme de haute température	0,4

Enfin, nous avons déterminé le spectre d'absorption infra-rouge de la forme de haute température, soit à l'état solide sur des pastilles de bromure de potassium contenant 2% de sulfure, soit en solution dans le sulfure de carbone, soit en suspension dans le Nujol. Aux effets de solvant près, tous les spectres infra-rouges sont identiques, et ne permettent pas de distinguer un produit très réactif d'un produit qui ne l'est pas. A l'état solide et en solution, le trisulfure P_4S_3 de haute température possède la même structure moléculaire. L'étude comparée de ces spectres montre peu de différences avec ceux de la forme normale. L'absence de bande de vibration dans la zone caractéristique des liaisons $P=S$ indique qu'il n'y a pas de liaison $P=S$. De plus, nous n'avons pas observé de bandes de vibration à 640 cm^{-1} et à 470 cm^{-1} , le trisulfure tétraphosphore ne semble pas comporter de liaison $-S-S-$.

4 - Conclusion

Nous avons confirmé l'existence de deux variétés allotropiques du trisulfure de tétraphosphore : une forme orthorhombique bien connue et une forme peu cristallisée, stable au dessus de 40 C. Cette forme, dite de haute température, n'est obtenue qu'avec certaines conditions opératoires bien définies.

Cette forme peut rester en surfusion à la température ordinaire, où elle est relativement stable, surtout vis-à-vis des solvants. Elle est responsable de la réactivité du trisulfure de tétraphosphore.

Il ne nous a pas été possible de déterminer son réseau cristallin.

TABLEAU XXII

PX : P_4S_3 , forme de haute température

$d_{\text{trouvés}}$	I/I_0	$d_{\text{publiés}}$
7,07	7	
5,35	100	5,35
5,17	82	5,18
4,92	58	4,91
4,70	34	4,70
4,16	15	4,07
3,06	26	3,07
2,91	21	2,90

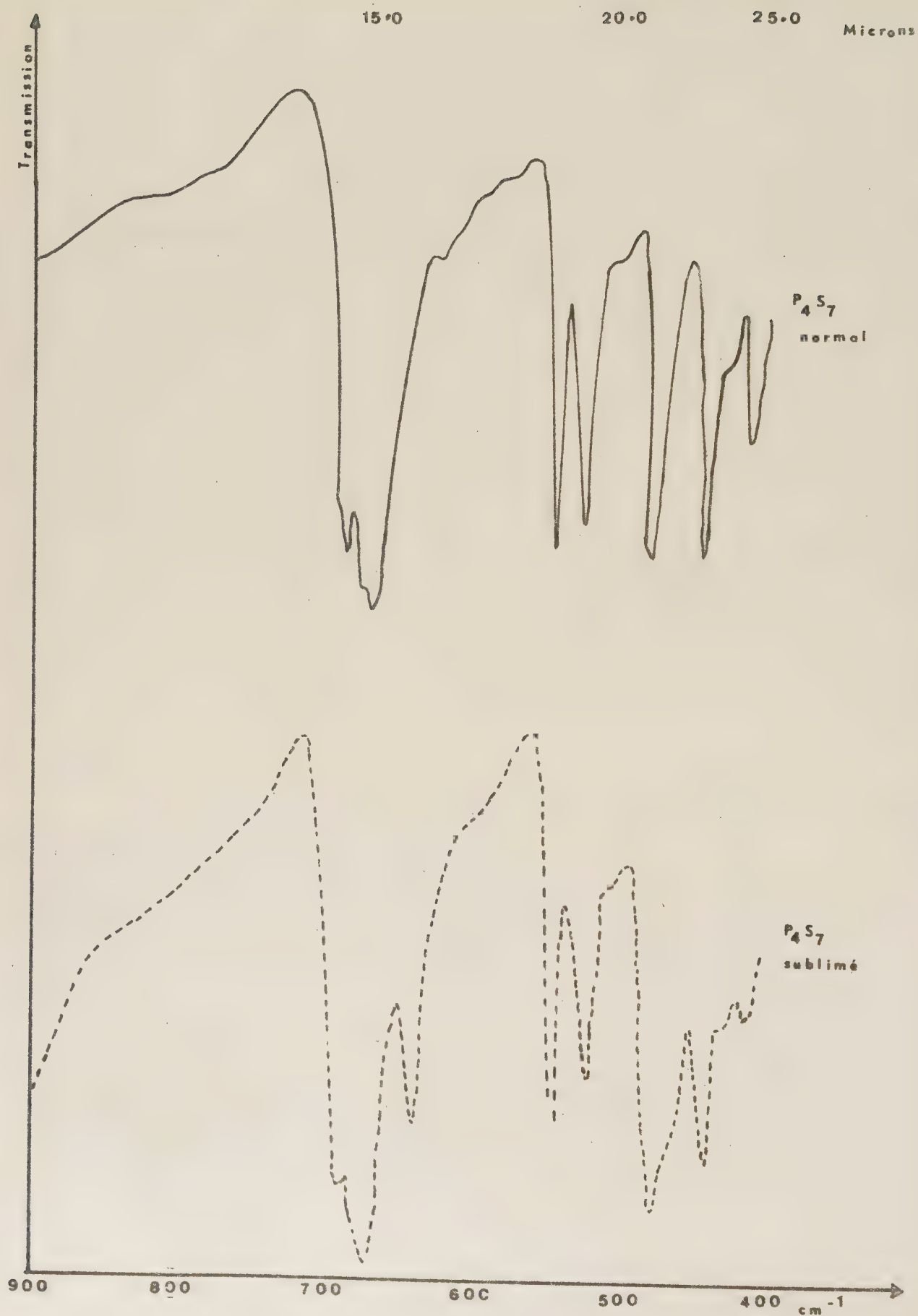
III - CAS DE L'HEPTASULFURE DE TETRAPHOSPHORE

Le diagramme de phases P-S nous laisse supposer l'existence d'une variété allotropique de l'heptasulfure de tétraphosphore au dessus de 242 C. Nous allons successivement donner les méthodes de préparation de cette nouvelle phase et ses principales propriétés.

I - Préparations

Par trempe de l'heptasulfure de tétraphosphore P_4S_7 porté à une température supérieure à 242 C, à la température de l'air liquide, nous avons obtenu un produit jaune clair

FIG XXII



présentant un spectre de rayons X nettement différent de celui de la forme normale monoclinique (cf. indexation dans le tableau XXVI, page 118). Nous avons obtenu le même résultat en trempant un mélange fondu de décassulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge, pris dans le rapport correspondant à P_4S_7 ; avant la trempe, le mélange a été chauffé pendant quinze heures au minimum, afin de favoriser la réaction totale. De même, par sublimation ou par douce distillation de l'heptasulfure, et par récupération de la vapeur sur une paroi maintenue au contact d'air liquide, nous avons obtenu cette nouvelle variété du sulfure P_4S_7 .

Par la suite, nous appellerons cette nouvelle variété : P_4S_7 -forme β .

2 - Propriétés

Nous avons éclairci le problème de sa structure moléculaire par spectrophotométrie infra-rouge, en utilisant des pastilles de bromure de potassium contenant 1 % de produit. Le spectre infra-rouge de la forme β , obtenue par sublimation ou par trempe, présente quelques différences avec celui de la forme normale (figure XXII, page 108). Notre résultat, pour le sulfure P_4S_7 normal est en parfait accord avec ceux de la littérature (79,80).

La principale différence que nous observons est l'apparition des bandes d'absorption à 640 et à 475 cm^{-1} sur le spectre de la forme β du sulfure P_4S_7 , fréquences que nous avons attribuées antérieurement à la présence de liaisons -S-S- dans la molécule (tableau XXIII, page 110).

L'analogie spectrale des produits sublimé et trempé suggère que leurs structures moléculaires sont identiques. FOERTHMANN (12) a montré que l'heptasulfure P_4S_7 existait sous la forme polymérisée $(P_4S_7)_{2,8 \pm 0,3}$ à l'état liquide, l'enchaînement des molécules P_4S_7 se faisant par l'intermédiaire de liaisons -S-S-. Le produit que nous avons obtenu par trempe à partir de l'état fondu existe certainement sous

TABLEAU XXIII

P_4S_7 normal		P_4S_7 sublimé	
(cm^{-1})	I	(cm^{-1})	I
690	moyenne	690	moyenne
677	forte	677	forte
668	t. forte	668	forte
-	-	640	forte
545	forte	545	forte
525	moyenne	522	moyenne
480	forte	-	-
-	-	475	t. forte
441	forte	440	moyenne
430	faible	430	faible
415	moyenne	415	aible

une forme polymérisée avec les mêmes enchaînements. Les fréquences d'absorption à 640 et 475 cm^{-1} peuvent donc être attribuées sans ambiguïté aux liaisons -S-S- . Nous pouvons, alors, affirmer que la variété β du sulfure P_4S_7 , stable au dessus de 242 C , est polymérisée. Ce résultat est analogue à celui que nous avons observé avec la forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore. Ceci n'est pas surprenant, car les sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 possèdent tous deux des liaisons P=S .

Nous pouvons remarquer, de plus, qu'il existe encore une forte absorption entre 670 et 690 cm^{-1} , ce qui prouve que le sulfure P_4S_7 -forme β possède encore des liaisons P=S .

La différence de vitesse d'hydrolyse des deux formes cristallines de l'heptasulfure de tétraphosphore nous a permis de comparer leur réactivité. Nous avons opéré comme dans le cas du sulfure P_4S_{10} : $0,5$ gramme de sulfure étant mis à réagir avec 80 grammes d'eau distillée, à 22 C . La réactivité est alors définie par le rapport :

(volume NaOH entre les 2 inflexions) $\text{N} \times 8,7$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{(volume NaOH entre les 2 inflexions) N} \times 8,7}{\text{poids de l'échantillon}}$$

N étant la normalité de la solution de soude

TABLEAU XXIV

	F_{H_2O}
P_4S_7 forme normale	9
P_4S_7 forme β	3

La réactivité de la forme β est nettement plus faible que celle de la forme normale. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs (17). La présence de cette forme dans un produit est sans doute responsable de la diminution de sa réactivité. Il nous faut remarquer que l'action des solvants, en particulier du sulfure de carbone, et l'action de la chaleur augmentent la réactivité d'un échantillon. Nous avons constaté que ces deux agents transforment la forme β en la forme normale. Le sulfure de carbone à l'ébullition, ou un traitement thermique à 80 C de 24 heures, sous vide de 10^{-4} torr, permet une transformation totale et une réactivité maximale.

Comme dans le cas du sulfure P_4S_{10} , la meilleure méthode pour prévoir la réactivité d'un échantillon de sulfure P_4S_7 est encore l'examen de son spectre d'absorption infra-rouge : l'absence de bandes aux fréquences 640 et 475 cm^{-1} est l'indice d'un produit à bonne réactivité.

Une propriété importante de l'heptasulfure de tétra-phosphore est son action, à l'état fondu, sur le phosphore rouge. En augmentant la teneur en phosphore des mélanges P_4S_7 -P (rouge), et en les trempant après les avoir fondus, à la température de l'air liquide, nous avons observé une évolution progressive du spectre de diffraction de rayons X de la forme β , le diamètre des raies de diffraction augmente avec le pourcentage en phosphore. Ce phénomène avait déjà été remarqué par G. RODLEY, qui conclut à l'existence d'une phase non stoechiométrique de composition comprise entre $P_4S_{5,5}$ et $P_4S_{6,75}$.

Sur la figure XXIII (page II4), nous avons porté en abscisse les distances interréticulaires d (comprises entre 2,00 et 3,20) et en traits gras les raies les plus intenses du spectre du P_4S_7 distillé sur une paroi froide et de ceux des échantillons de composition $P_4S_{5,5}$, P_4S_6 , $P_4S_{6,5}$ et P_4S_7 , préparés à partir des mélanges de décassulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge, qui ont tous reçu les mêmes traitements de chauffe (15 heures à 400 C) et de trempe. Les paramètres du réseau cristallin augmentent avec la teneur en phosphore. Nous constatons, en comparant les deux derniers spectres, c'est à dire celui du P_4S_7 distillé et celui du produit de composition P_4S_7 , préparé par trempe du mélange P_4S_{10} -S fondu, que ce dernier a une teneur en phosphore, combiné sous forme de sulfure, supérieure à celle de P_4S_7 distillé. Donc, malgré une durée de chauffage longue, la réaction du sulfure P_4S_{10} sur le phosphore n'est pas totale.

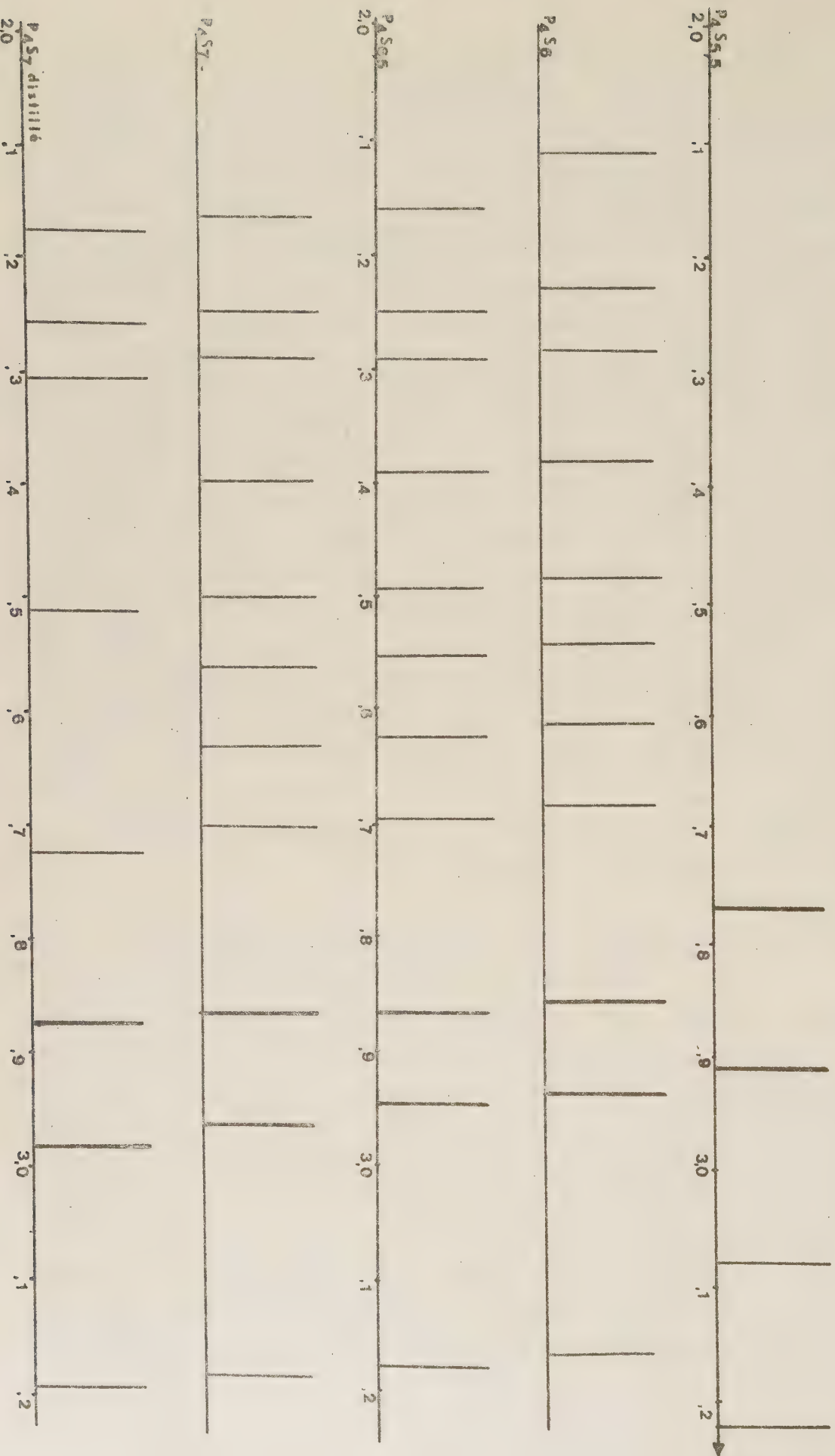
La cristallinité des mélanges diminue quand le pourcentage en phosphore augmente. Au delà de la composition $P_4S_{5,5}$, les produits obtenus sont extrêmement visqueux, leur cristallisation est lente, et nécessite plus de quinze jours avant qu'ils soient pulvérisables. L'examen des diagrammes de poudre nous a montré que pour ces compositions, les sulfures sont peu cristallisés ou amorphes.

Comparaison des différentes méthodes de préparation

G. RODLEY donnait les méthodes de préparation suivantes, de la phase non stoechiométrique : chauffage de trisulfure de tétraphosphore et de soufre, chauffage d'heptasulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge, chauffage de phosphore rouge et de soufre, action du sulfure d'hydrogène sur le trichlorure de phosphore. Les réactions, réalisées à partir du phosphore rouge se faisaient en présence de traces d'iode, ceci afin d'éviter la formation du sulfure P_4S_7 monoclinique.

Notre méthode consistant à tremper un mélange fondu de P_4S_{10} et de phosphore rouge est essentiellement différente. Il nous est nécessaire de refroidir brutalement les échantil-

FIG XXIII



lous fondus jusqu'à la température ambiante ou même à une température inférieure. Cette trempe était interdite dans les méthodes de RODLEY. Dans tous les cas où le refroidissement du mélange a été lent, nous avons obtenu uniquement l'heptasulfure normal monoclinique.

L'emploi d'iode ne nous a pas été indispensable. Si sa présence ne favorise pas la formation de la forme β , elle nous a été, cependant, utile pour faire cristalliser plus rapidement les mélanges en surfusion de composition comprise entre P_4S_6 et $P_4S_{5,5}$.

Avec nos conditions opératoires, nous avons pu observer la forme β avec des mélanges de composition de l'ordre de $P_4S_{7,2}$, c'est à dire avec des mélanges dont le pourcentage en phosphore (35,5 % P) est inférieur au pourcentage minimal obtenu par RODLEY (36,5 % P). Nous avons vérifié que les résultats du dosage chimique sont en accord avec les résultats de rayons X. Lorsque la teneur en phosphore est inférieure à 35,5 %, nous avons observé un mélange de la forme β avec le décasulfure de tétraphosphore.

RODLEY (94) et FOERTHMANN (12) signalaient que la forme β de l'heptasulfure de tétraphosphore se décomposait à chaud ; la température de décomposition étant de 250 C pour le premier, et 232 C pour le second. Ce résultat est en désaccord avec notre méthode d'obtention : traitement à 400-450 C suivi d'une trempe. La forme β nous paraît donc une variété allotropique du sulfure P_4S_7 , stable à chaud.

Dans tous les cas, le mélange fondu est de couleur sombre. Après solidification, il est jaune grisâtre, et sa couleur s'éclaircit par broyage. Il existe, cependant, une petite quantité d'un solide noir, laissé par distillation totale du sulfure. Ce phénomène a aussi été observé par RODLEY (94) et par VAN HAZER (17) : le premier affirme que ce n'est ni du phosphore rouge, ni du phosphore noir, le second pense à du carbone. Nous excluons cette dernière hypothèse : nos produits de départ ne contiennent pas d'hydrocarbures. L'analyse de ce résidu noir pose des problèmes du

fait de sa faible quantité. Son diagramme de poudre présente toutes les raies caractéristiques de la silice, principale impureté du phosphore rouge, mais la majorité des raies n'a malheureusement pas pu être attribuée à un composé quelconque.

Par ailleurs, le résidu est complètement soluble dans l'acide nitrique concentré à reflux, et dans la solution ainsi obtenue, nous avons mis en évidence la présence de phosphore et de soufre, la proportion de ces deux éléments n'a pas pu être déterminée quantitativement.

Nous avons éliminé totalement le résidu noir par plusieurs distillations successives, mais la composition de l'échantillon P_4S_{7-x} évolue au cours du traitement : la teneur en phosphore du distillat diminue progressivement pour tendre vers celle de P_4S_7 . Aussi, doit-on recueillir tout le distillat pour obtenir un produit purifié de même rapport atomique que celui de départ.

Lorsque le pourcentage en phosphore est supérieur à celui de P_4S_7 , divers traitements conduisent à la décomposition de la phase β . Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature (79,95,96,97) : à 80 C, sous vide de 10^{-4} torr, il y a sublimation de trisulfure de tétraphosphore, le résidu est de l'heptasulfure monoclinique; par extraction par le sulfure de carbone, le produit obtenu après évaporation du solvant est un mélange d'heptasulfure monoclinique, de trisulfure et de pentasulfure de tétraphosphore. Ces deux traitements entraînent donc la transformation de la forme β instable en la forme stable monoclinique.

L'action de l'acide nitrique fumant sur des échantillons de composition P_4S_{7-x} est extrêmement brutale : elle conduit à leur inflammation spontanée. Celle-ci ne se produit pas avec le sulfure $P_4S_7-\beta$. L'hypothèse de formation de phosphore blanc durant la synthèse a été écartée, en effet, un échantillon, soumis aux radiations ultra-violettes, pendant plusieurs heures, s'enflamme de la même façon.

Une autre propriété intéressante de la phase β de composition P_4S_{7-x} est son action sur l'eau. Celle-ci à l'ébullition provoque une mise en solution partielle et un dégagement de sulfure d'hydrogène. Nous avons suivi le résidu par diffraction des rayons X et par analyse chimique : la teneur en phosphore ne reste pas fixe mais augmente. En même temps nous avons observé sur les clichés de rayons X l'apparition du trisulfure de tétraphosphore forme de haute température. Après un traitement de l'ordre de trois heures pour deux grammes d'échantillon, le résidu est uniquement du trisulfure de haute température.

Remarque: Nous avons utilisé cette propriété pour préparer cette variété allotropique du sulfure P_4S_3 . La quantité de trisulfure laissée par hydrolyse est inférieure à la valeur théorique, ceci est dû à une hydrolyse lente du sulfure P_4S_3 . Pour un échantillon de composition rigoureusement identique à P_4S_7 , nous n'avons trouvé aucun résidu.

TABLEAU XXV

	Poids g	P_4S_3 trouvé après 3 h g	P_4S_3 théorique g
P_4S_6	1,9300	0,2184	0,3359
$P_4S_{6,5}$	2,0457	0,1612	0,1694
P_4S_7	1,9752	0	0

Nous avons obtenu une décomposition analogue en opérant avec de l'eau froide, mais il faut un temps de réaction beaucoup plus long de l'ordre de 48 heures au lieu de 3 heures.

Nous avons enfin déterminé les paramètres de la maille cristalline de la forme β de l'heptasulfure de tétraphosphore,

---TABLEAU XXVI---

Détermination des paramètres de $P_4S_7-\beta$

$P_4S_{6,6}$

$d_{\text{mesuré}}$	$d_{\text{calculé}}$	hkl	I/I ₀
6,63	6,63	011	16
5,71	5,71	020	100
5,10	5,10	120	14
4,677	4,677	021	16
4,326	4,326	121	21
3,612	3,613	130	33
3,312	3,312	202	20
3,181	3,183	212	23
2,950	2,951	231	39
2,865	2,865	222	52
2,499	2,499	232	14
2,291	2,291	142	6
2,164	2,164	242	12
$a = 11,39 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $b = 11,43 \overset{\circ}{\text{Å}}$ $c = 8,14 \overset{\circ}{\text{Å}}$		$A = 0,00458$ $B = 0,00455$ $C = 0,008965$	

ainsi que le nombre de motifs P_4S_7 dans cette maille. Pour cette étude, nous avons utilisé le produit de sublimation de P_4S_7 sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide. Nous avons employé la même méthode que pour le décassulfure de tétraphosphore sublimé : utilisation d'un étalon interne d'anhydride arsénieux. Notre travail a été facilité par celui de D.T. DIXON (92), qui, en 1965, fit une étude cristallographique sur un échantillon de composition $P_4S_{6,6}$. Celui-ci cristallise dans le système orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 11,39 \text{ angströms}$$

$$b = 11,43 \text{ angströms}$$

$$c = 8,14 \text{ angströms}$$

La différence la plus importante avec l'heptasulfure normal est la longueur de la liaison P-P : 2,329 Å pour P_4S_7 normal et 2,26 Å pour $P_4S_{6,6}$. Cette dernière valeur est tout à fait comparable avec celles trouvées pour les sulfures P_4S_5 et P_4S_3 .

Pour le système orthorhombique, l'angle de BRAGG θ et les indices h,k,l, sont reliés par la relation :

$$\sin^2 \theta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (I)$$

$$\text{avec } A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

λ : longueur d'onde utilisée 1,54178 Å
a,b,c : paramètres

A l'aide des valeurs de a,b,c et de l'équation (I) nous avons déterminé les indices h,k,l des plans ayant donné la réflexion suivant l'angle de BRAGG θ , ceci dans le cas d'un échantillon de composition $P_4S_{6,6}$. Il nous a été alors facile de calculer les paramètres de la maille de P_4S_{7-8} , par résolution d'un système de trois équations à trois inconnues et nous avons trouvé :

TABLEAU XXVI (suite)

P_4S_7

$d_{\text{mesuré}}$	$d_{\text{calculé}}$	hkl	I/I _o
6,67	6,67	011	11
5,77	5,75	020	100
5,14	5,14	120	11
4,707	4,707	021	14
4,355	4,354	121	22
3,637	3,636	130	35
3,332	3,332	202	19
3,201	3,200	212	20
2,967	2,969	231	43
2,883	2,883	222	65
2,515	2,515	232	15
2,305	2,305	142	7
2,177	2,173	242	9
A = 0,004525		a = 11,46 Å	
B = 0,00449		b = 11,50 -	
C = 0,00286		c = 8,19 -	

$$\begin{aligned} a &= 11,46 \text{ \AA} \\ b &= 11,50 \text{ \AA} \\ c &= 8,19 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous avons indiqué les résultats de nos calculs dans le tableau XXVI (pages 120-21) pour $P_4S_{6,6}$ et $P_4S_7-\beta$.

Le groupe spatial est Pbcn.

Nous avons déterminé le nombre de motifs P_4S_7 par maille. La densité du sulfure $P_4S_7-\beta$, mesurée au picnomètre, à 22 C dans du phtalate d'amyle, est voisine de 2,09.

$$n = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot d}{V \cdot 10^{-24}} = 3,96$$

soit une valeur très proche de 4.

CONCLUSION

Lorsqu'on prépare l'heptasulfure de tétraphosphore par chauffage des éléments phosphore-soufre, ou de sulfure P_4S_{10} et de phosphore (ou de sulfure P_4S_3), la vitesse de refroidissement des échantillons est importante : un refroidissement lent favorise la formation d'heptasulfure monoclinique, une trempe la formation d'heptasulfure $P_4S_7-\beta$, forme stable à une température supérieure à 242 C. Nous avons montré également que nous obtenons cette dernière forme à partir de l'heptasulfure, forme stable à basse température, par sublimation et trempe du sublimat sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide, ou plus simplement par trempe brutale à partir de l'état fondu.

Le sulfure $P_4S_7-\beta$ cristallise dans le système orthorhombique, le groupe spatial est Pbcn.

Par spectrophotométrie infra-rouge, nous avons mis en évidence que la forme orthorhombique existe sous forme polymérisée, l'enchaînement des molécules se faisant par ponts soufre-soufre.

Par addition de phosphore à la forme β du sulfure P_4S_7 , les paramètres de la maille cristalline varient.

Par sublimation sous vide et par attaque à l'eau bouillante, nous avons pu éliminer le phosphore en excès à l'état de trisulfure de tétraphosphore forme de haute température. Cette forme orthorhombique, instable, est présente souvent dans l'heptasulfure normal non recuit. Sa proportion varie suivant la vitesse de refroidissement du produit fondu, et celle-ci est responsable des différences de réactivité présentées par ce sulfure.

IV- CAS DU PENTASULFURE DE TETRAPHOSPHORE.

Le diagramme de phases phosphore-soufre prouve que le sulfure P_4S_5 ne subit aucune transformation à l'état solide avant 166 C, température de décomposition. Cependant ce sulfure possède une liaison P=S. Aussi nous avons considéré, comme pour les sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 , le produit obtenu par sublimation sur une paroi refroidie à l'air liquide.

Ce dernier est pratiquement amorphe aux rayons X. Ce résultat confirme celui de HOEDRITZER (17). Nous distinguons toutefois sur le spectre de DEBYE-SCHERRER quelques raies de diffraction larges et floues. Pour cette raison, l'indexation précise des diagrammes est impossible ; nous donnons dans le tableau XXVII (page 123) les distances interréticulaires approximatives des raies les plus intenses.

Nous avons enfin enregistré les spectres d'absorption infra-rouge des deux formes du pentasulfure de tétraphosphore au moyen de pastilles de bromure de potassium. Les principales bandes d'absorption du sulfure cristallisé sont situées à : 677, 655, 545, 525, 500, 435 et 420 cm^{-1} , ces fréquences de vibration sont en parfait accord avec celles publiées par PITOCHELLI (79). Le spectre du produit "amorphe" présente les mêmes bandes d'absorption, plus deux bandes pour les fréquences 640 et 480 cm^{-1} . D'après les résultats précédents, nous pouvons donc penser que le sulfure P_4S_5 "amorphe" présente des liaisons -S-S-.

Remarque : nous avons gardé la dénomination P_4S_5 amorphe, employée par HOEDRITZER.

Nous pouvons signaler que cette forme "amorphe" est beaucoup plus réactive que la forme cristallisée.

TABEAU XXVII

P_4S_5	"amorphe"
d .	I/I ₀
5,61	100
5,22	67
4,96	53
4,27	24
3,59	24
3,09	10
2,92	21
2,83	32
2,48	14
2,155	12

CONCLUSIONS GENERALES

Les sulfures de phosphore P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_5 et P_4S_3 peuvent exister sous deux variétés allotropiques : une variété stable à basse température, bien connue, et une variété stable à haute température que nous avons mise en évidence pour la première fois pour les trois premiers sulfures. La forme stable à haute température est cristallisée pour les sulfures P_4S_{10} (cubique) et P_4S_7 (orthorhombique) pratiquement amorphe pour les sulfures P_4S_5 et P_4S_3 .

Les formes de haute température ont pu être étudiées à la température ordinaire . Pour les obtenir, une méthode générale consiste à sublimer le sulfure correspondant sur une paroi refroidie par l'air liquide. Nous avons donné d'autres méthodes plus simples et plus rapides pour les sulfures P_4S_7 et P_4S_3 : pour le sulfure P_4S_7 une trempe brutale à partir de l'état fondu suffit pour obtenir la forme haute

température : pour le sulfure P_4S_3 , cette trempe est insuffisante, la méthode la plus pratique que nous indiquons, consiste à tremper un mélange de composition P_4S_6 environ, et à l'hydrolyser ensuite, le résidu insoluble est le trisulfure de tétraphosphore forme de haute température.

Nous avons expliqué les différents cas de réactivité présentées par des échantillons de même composition par la présence en quantité plus ou moins importante de la variété allotropique instable. L'examen du spectre d'absorption infra-rouge permet de prévoir sa présence ; un recuit ou un traitement par le sulfure de carbone à reflux permet son élimination.

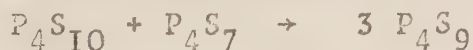
CHAPITRE V

ETUDE DES SULFURES DE PHOSPHORE : P_4S_9 - $(PS)_n$ - $(P_2S)_n$

Le diagramme de phases du système phosphore-soufre confirme l'existence des trois sulfures de phosphore répondant aux formules P_4S_9 , $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$. Ces sulfures présentent des fusions non congruentes. Ces composés ont été peu étudiés : seul le premier a fait l'objet de deux publications (123) (126) les deux autres n'ont été qu'aperçus (14) (101). Dans ce chapitre, nous donnerons pour ces trois sulfures de phosphore leurs méthodes de préparation, ainsi que quelques propriétés chimiques et physiques, en particulier leurs spectres de rayons X et d'absorption infra-rouge.

I - SULFURE DE PHOSPHORE : P_4S_9

Nous avons vu que nous avons obtenu le sulfure P_4S_9 après chauffage à 450 C en tube scellé, d'un mélange de décasulfure et d'heptasulfure de tétraphosphore, pris dans le rapport stœchiométrique de la réaction :



Nous avons également obtenu le même sulfure P_4S_9 en chauffant à 220 C un mélange de trisulfure de tétraphosphore et de soufre, ou à 450 C un mélange d'heptasulfure de tétraphosphore et de soufre.

Avec ces trois types de réaction la vitesse de refroidissement doit être lente pour obtenir un produit bien cristallisé. En outre, il est préférable que le rapport atomique P/S du mélange des réactifs soit inférieur à 4/9.

T A B L E A U X X V I I I

Diagramme de R.X de P_4S_9

λ	I
8,65	m
6,63	TF
6,23	F
5,30	f
4,89	f
4,67	m
4,35	m
4,02	m
3,91	m
3,57	m
3,40	m
3,32	F
3,10	f
2,92	TF
2,88	F
2,76	f
2,68	tf
2,58	tf
2,44	f
2,33	tf

Il est en effet plus facile de séparer le sulfure P_4S_9 pur du mélange $P_4S_9 - P_4S_7$ que du mélange $P_4S_9 - P_4S_{10}$ par extraction par le sulfure de carbone. Nous avons trouvé que la solubilité du sulfure P_4S_9 dans ce solvant était de l'ordre de 0,53 g dans 100 g de CS_2 à 25 C, nous rappelons que celle du sulfure P_4S_{10} est de 0,22 g et celle du sulfure P_4S_7 : 0,029 g (138).

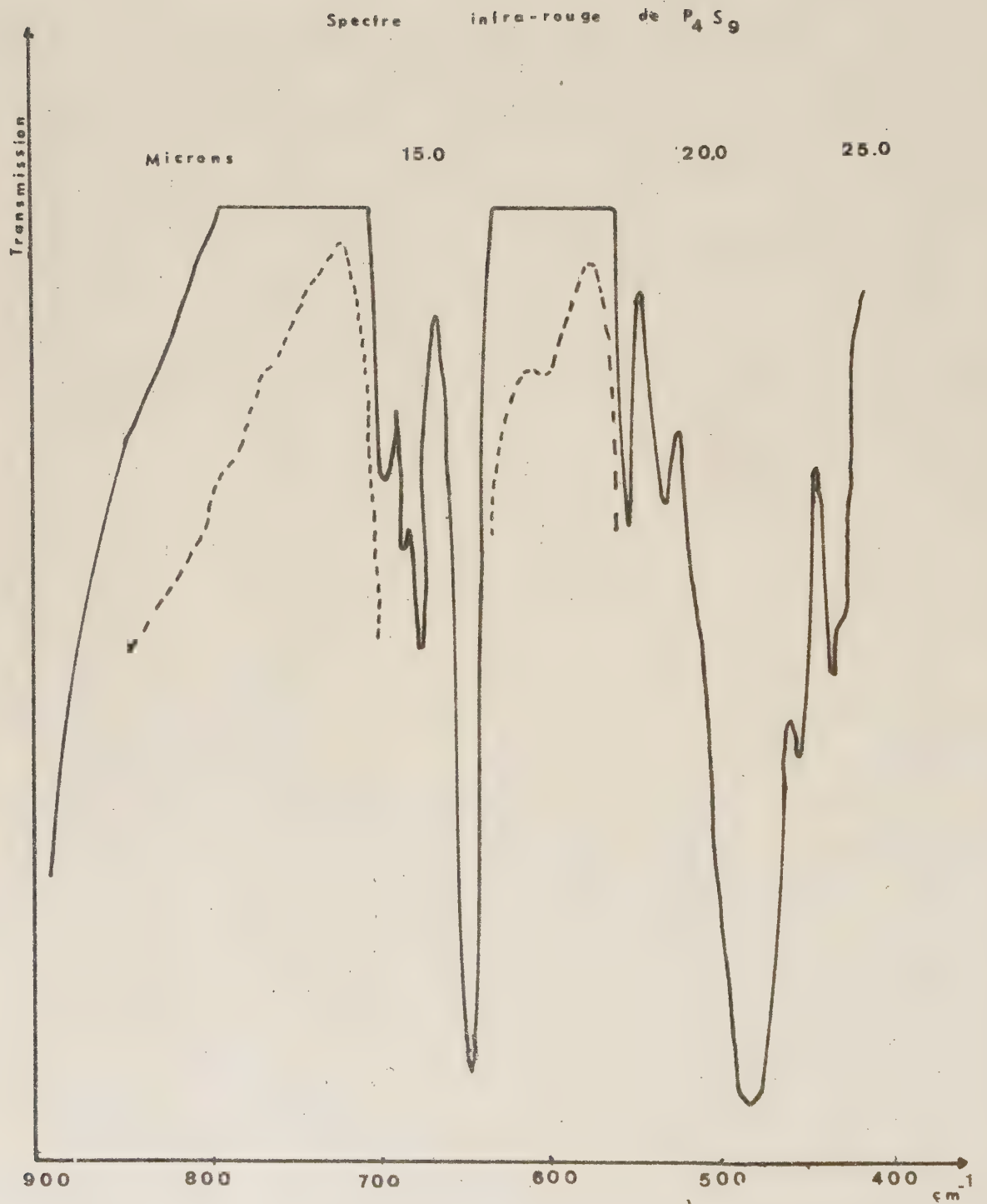
Ce composé peut s'obtenir également à froid : après exposition à la lumière d'une solution de soufre et de phosphore blanc (ou de trisulfure P_4S_3) pendant plusieurs jours, le sulfure P_4S_9 précipite. Cette méthode est longue : l'addition de cristaux d'iode ne catalyse pas la réaction de formation, elle est même à proscrire, car dans ce cas il se forme préférentiellement de l'heptasulfure de tétraphosphore.

Enfin on peut signaler que MEISEL (123) a préparé ce même sulfure P_4S_9 en faisant réagir sur le décasulfure de tétraphosphore, en solution dans le sulfure de carbone, soit PBr_3 , soit PCl_3 , soit $P(OC_2H_5)_3$, soit $P(C_6H_5)_3$.

En plus de sa solubilité supérieure à celle des sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 , il nous faut remarquer que le sulfure P_4S_9 présente une réactivité remarquable : à l'ébullition, une solution décimolare d'acide nitrique le dissout totalement en quelques minutes avec formation d'acide orthorhosphorique et de sulfure d'hydrogène ; à froid, une solution de soude décimolare le dissout instantanément. Il présente également une grande tendance à s'hydrolyser à l'humidité atmosphérique, aussi doit-on toujours le stoker et le manipuler en atmosphère sèche.

Le spectre de DEBYE-SCHERRER est très complexe : grand nombre de raies très proches les unes des autres (tableau XXVIII, page 126). Un tel spectre de diffraction de rayons X est observable sur des échantillons de rapport atomique S/P compris entre 1,9 et 2,25. En dehors de ce domaine, seule la présence de décasulfure P_4S_{10} ou d'hep-

FIG XXIV



tasulfure est visible. Nous pouvons conclure à l'aide de l'identité des clichés de rayons X de divers échantillons obtenus à partir de différentes méthodes de préparation et du diagramme de phases phosphore-soufre qu'il n'existe que le seul sulfure de phosphore P_4S_9 . Le sulfure de composition PS_2 , décrit dans la littérature (2) ne doit être qu'un mélange des sulfures P_4S_9 et P_4S_7 .

Le spectre d'absorption infra-rouge du sulfure P_4S_9 , réalisé à l'état solide dans le bromure de potassium, diffère de ceux de l'heptasulfure et du décasulfure de tétraphosphore (figure XXIV et tableau XXIX, page 131). Il existe en particulier deux intenses bandes de vibration à 640 et 480-470 cm^{-1} , fréquences que nous avons attribuées à la présence de liaison -S-S- dans la molécule. Ces absorptions existent aussi chez les formes sublimées de l'heptasulfure et du décasulfure de tétraphosphore, mais la vitesse faible du refroidissement lors de la préparation devrait exclure la possibilité de leur présence. L'intensité des deux bandes précédentes peut varier sans disparaître totalement toutefois, à condition de recuire le sulfure P_4S_9 de nombreuses heures à température inférieure à sa température de décomposition (242 C). Nous avons représenté sur la figure XXV (page 130) le spectre d'absorption infra-rouge du sulfure P_4S_9 traité 60 heures à 140 C, le spectre du produit non recuit est donné en comparaison.

MEISEL propose une structure moléculaire dérivée de celle du décasulfure P_4S_{10} à laquelle il manquerait un atome de soufre terminal (123).

Suivant le traitement auquel il est soumis, le sulfure P_4S_9 peut se décomposer. Nous avons caractérisé les phases formées par diffraction de rayons X. Dans le tableau XXX, (page 131), nous avons résumé les résultats observés.

FIG XXV

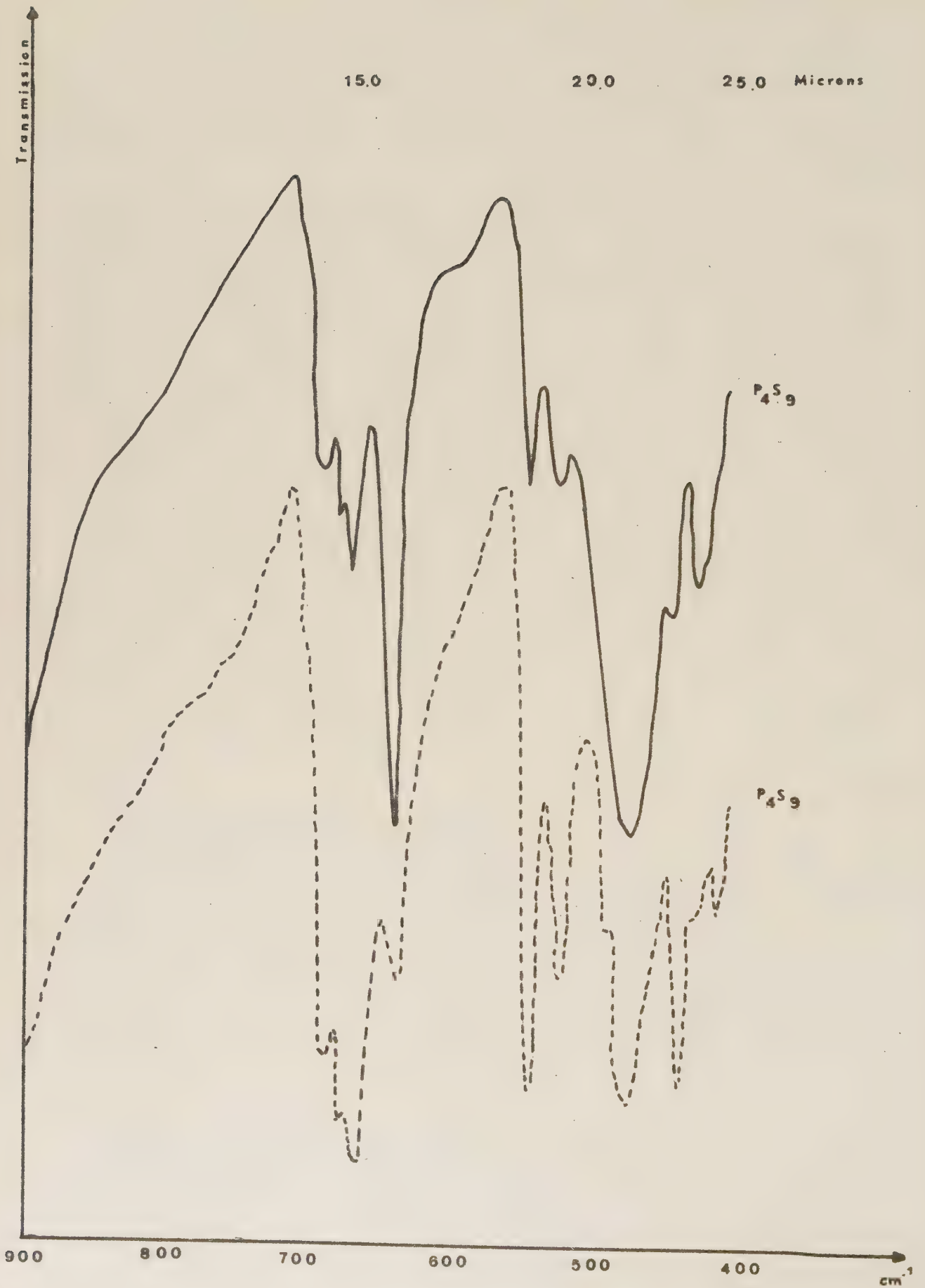


TABLEAU XXIX

ν (cm^{-1})	I
692	faible
630	faible
670	moyenne
640	forte
547	moyenne
525	moyenne
480-470	très forte
450	moyenne
428	moyenne
422	faible
420	faible

TABLEAU XXX

Traitement thermique	phases observées R X
Trempe air liquide ou ambiante	formes sublimées du P_4S_{10} et du P_4S_7
distillé sur une paroi froide	forme sublimée du P_4S_7 puis celle du P_4S_{10}
sublimé	P_4S_9
CS_2 à reflux	insoluble: P_4S_7 normal soluble :surtout P_4S_{10}

TABLEAU XXXI

Spectre de Debye- Scherrer : $(PS)_n$

d	I
6,3	m
5,7	F
5,2	F
4,90	TF
4,64	f
4,42	f
4,19	tf
3,68	ttf
3,56	ttf
3,43	f
3,31	f
3,14	F
3,00	F
2,92	F
2,86	f
2,79	m
2,74	m
2,69	F
2,56	tf
2,46	tf
2,38	tf
2,28	ttf
2,21	ttf
2,15	ttf
2,09	tf
2,05	tf
2,01	tf
1,99	tf
1,91	tf
1,84	tf
1,80	ttf
1,71	ttf
1,67	ttf
1,65	ttf

CONCLUSION

Par diffraction de rayons X et par spectrophotométrie infra-rouge, nous avons confirmé l'existence du sulfure de phosphore P_4S_9 . Ce composé se décompose à 260 C. Il possède une réactivité vis-à-vis des acides et des bases supérieure à celle des sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 . Sa solubilité dans les solvants est plus grande ; dans le sulfure de carbone, chauffé à reflux, cependant, il se décompose.

Nous avons montré que le sulfure P_4S_8 n'existait pas.

II - SULFURE DE PHOSPHORE : $(PS)_n$

Le diagramme d'état P-S présente un palier à 80 C correspondant à la décomposition du sulfure de phosphore $(PS)_n$.

Ce sulfure, entrevu en 1959 par H.G.BECKERS, avait été préparé en faisant réagir le magnésium sur le trichloro ou le tribromophosphore en milieu étheré (I4) :



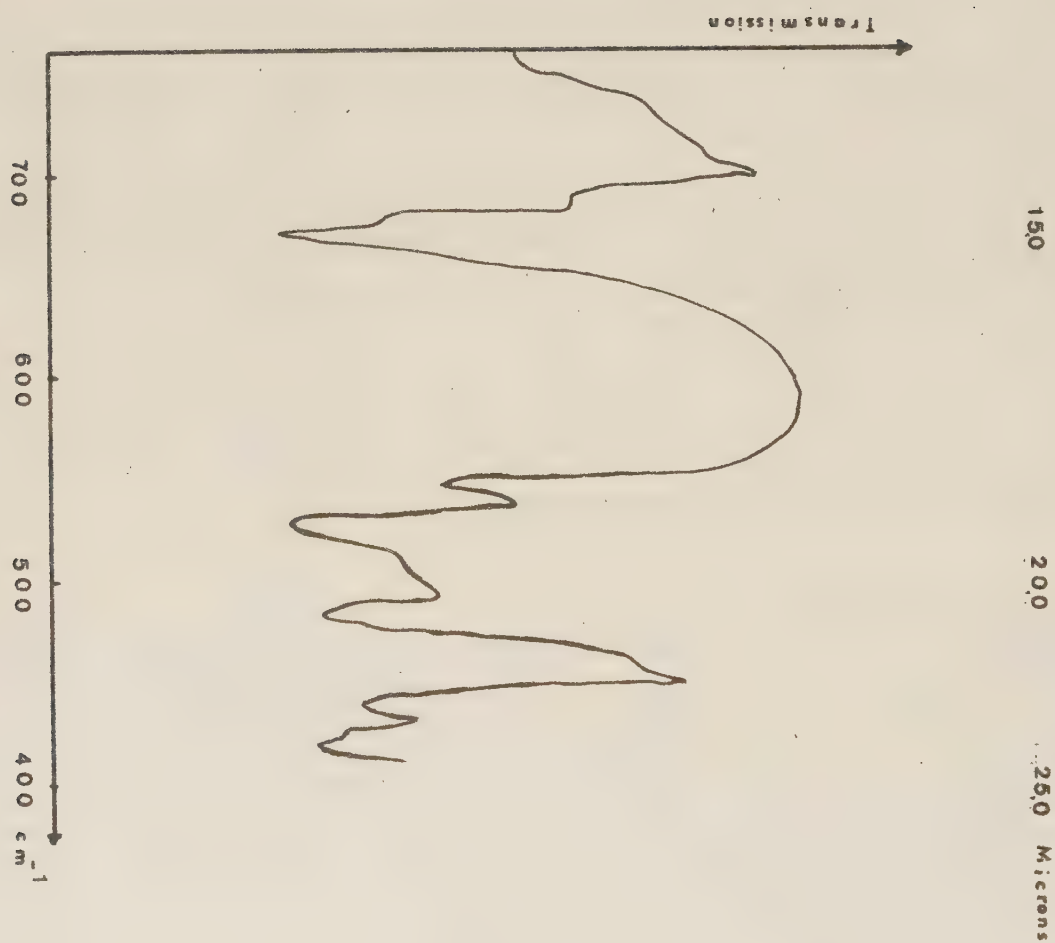
Le mélange P_4S_{10} -P (rouge) pris dans le rapport stoechiométrique de la réaction :



chauffé à 400 C, pendant 15 heures, puis refroidi à raison de 50 C par heure, donne une masse brune visqueuse, ne cristallisant pas. En utilisant les mêmes techniques de cristallisation que pour le pentasulfure de tétraphosphore : addition de quelques cristaux d'iode ou traitement par le sulfure de carbone du composé visqueux, nous avons obtenu un produit jaune bien cristallisé.

Dans le tableau XXXI, page 132, nous avons donné les distances interréticulaires déterminées à partir du spectre de DEBYE-SCHERRER.

FIG XXVI



Les spectres d'absorption infra-rouge du sulfure à l'état visqueux et à l'état cristallisé sont identiques (figure XXVI, page 134). Nous pouvons remarquer qu'ils diffèrent très peu de celui du pentasulfure et de tétraphosphore. Cette analogie laisse supposer que les sulfures $(PS)_n$ et P_4S_5 possèdent une structure moléculaire voisine. La bande de vibration située à 672 cm^{-1} laisse entendre que le composé $(PS)_n$ comporte au moins une liaison $P=S$.

III - SULFURE DE PHOSPHORE $(P_2S)_n$

Pour préciser les résultats obtenus par analyse thermique, nous avons été conduit à effectuer une étude radiocristallographique des mélanges de composition P_2S environ, à des températures inférieure à -40 C . Le dispositif d'analyse est l'appareil à froid de STOE monté sur une chambre de WEISSEMBERG à laquelle est adoptée une chambre de STRAUMANIS de 360 mm de circonférence. L'agent refroidissant est l'azote liquide : il est ainsi possible de prendre des clichés de poudre entre -160 et $+10\text{ C}$. La température de l'échantillon, déterminée à l'aide d'un thermocouple, est connue à 10 C environ.

Pour remplir les tubes de Lindemann, nous avons opéré de la façon suivante : nous introduisons du phosphore blanc dans un tube à essais de poids connu. Après élimination de l'eau sous vide, et après pesée, la quantité de phosphore est ainsi connue. En opérant sous une légère surpression d'azote sec, le tube peut être ouvert, et nous ajoutons la quantité stoechiométrique de trisulfure de tétraphosphore. Le mélange est homogénéisé par agitation. Il est ensuite porté à une température de l'ordre de 120 C , pendant 2 heures. Après refroidissement, l'échantillon se présente sous la forme d'un liquide clair et limpide. Le tube de Lindemann est plongé dans le liquide. Par légère aspiration, nous introduisons quelques gouttes dans le tu-

be qui est aussitôt scellé à ces 2 extrémités. En opérant de la sorte, nous n'avons constaté ni la moindre hydrolyse ni la moindre inflammation.

Sous l'action du froid, le liquide cristallise sous forme polycristalline : les spectres ainsi obtenus sont parfaitement nets, sans indication de produit amorphe. Les expériences ont été répétées un grand nombre de fois, et nous avons toujours obtenu le même spectre de diffraction pour des températures inférieures à -30 C (tableau XXXIII, page I42).

Calcul de la maille $(P_2S)_n$ -----2-----n

Nous nous sommes basés sur les clichés de poudre réalisés à basses températures. Avant de donner les résultats, nous rappelons le principe de la méthode de calcul, qui a été imaginé par HAENDLER et COONEY (I27) et mis au point au laboratoire de minéralogie de Lyon (I28). Il se base sur les diverses formules caractéristiques des réseaux directs et réciproques donnés par les tables internationales.

A partir des données d'un diagramme de poudre, une série de programmes permet le calcul sur un ordinateur IBM I620 d'une maille triclinique élémentaire, possible pour le corps étudié, à partir de laquelle on trie une maille élémentaire réduite. Le principe essentiel de la méthode repose sur l'idée que tout réseau, quelque soit sa symétrie, peut être décrit par une multitude de mailles tricliniques ou de symétries inférieures à sa réelle symétrie. Par principe aussi, l'une de ces mailles, au moins, voit toutes les raies la caractérisant, apparaître sur le cliché. Cependant, cette méthode ne permet de trouver que des mailles élémentaires, car les extinctions dues à un mode autre que le mode primitif empêchent de trouver la maille multiple correspondante.

La marche suivie par les calculs peut être divisée en trois parties (tableau XXXII, page I36) :

- détermination des mailles tricliniques possibles
- réduction des mailles
- validité des résultats

Nous avons d'abord cherché les raies caractérisant le réseau réciproque. Le calcul est basé sur la relation entre Q_{hkl} et les paramètres du réseau réciproque:

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 + 2hkAB\cos\gamma^* + 2hlAC\cos\beta^* + 2klBC\cos\alpha^*}{1}$$

L'ordinateur appelle Q_{I00} et Q_{0IO} deux raies du cliché d'une façon arbitraire. Ainsi nous avons :

$$Q_{I00} = A^2 \quad \text{et} \quad Q_{0IO} = B^2$$

Les deux raies en question seront donc représentatives de deux vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ de la maille réciproque. Il est facile d'en tirer l'angle que font ces deux vecteurs, sachant que:

$$Q_{IIO} = A^2 + B^2 + 2AB\cos\gamma^*$$

$$Q_{I\bar{I}0} = A^2 + B^2 - 2AB\cos\gamma^*$$

soit
$$\cos\gamma^* = \frac{Q_{IIO} - Q_{I\bar{I}0}}{4 AB}$$

En appelant S la somme $Q_{I00} + Q_{0IO} = A^2 + B^2$, et si l'on trouve deux raies Q_i et Q_j symétriques par rapport à S , c'est à dire:

$$\begin{aligned} |Q_i - S| &= k \quad \text{avec } k > 0 \\ |Q_j - S| &= k \end{aligned}$$

Il est très possible que : $Q_i = Q_{IIO}$

$$Q_j = Q_{I\bar{I}0}$$

et
$$\cos\gamma^* = \frac{Q_{IIO} - Q_{I\bar{I}0}}{4 \sqrt{Q_{I00} \cdot Q_{0IO}}}$$

Si $\vec{A}$ est perpendiculaire à $\vec{B}$, cela implique : $\cos \gamma^* = 0$, et

$$Q_{IIO} = Q_{II\bar{O}} = A^2 + B^2 = S$$

c'est le cas particulier où $k = 0$, tel que :

$$Q_i = Q_j = S = Q_0$$

Les valeurs expérimentales des Q_{hkl} étant entachées d'erreurs, le programme admet également une marge d'incertitude dans la définition des raies également espacées autour d'un nombre S . Nous avons alors :

$$|Q_i - S| = k + \frac{\delta}{2}$$

$$|Q_j - S| = k + \frac{\delta}{2} \quad \text{avec } 0 < \delta < \Delta Q_{hkl}$$

La valeur de ΔQ_{hkl} est fixée par l'opérateur en fonction de la précision des mesures des d_{hkl} sur le cliché.

Le calcul donnera un groupe de 4 raies indexées :

Q_{IOO} , Q_{OIO} , Q_{IIO} , $Q_{II\bar{O}}$, définissant les longueurs et l'angle que font alors deux vecteurs entre eux (programme A).

Les vecteurs de base du réseau réciproque seront alors définis deux par deux par trois groupes de quatre raies.

Q_{IOO} Q_{OIO} Q_{IIO} $Q_{II\bar{O}}$ donneront A , B et γ^*

Q_{IOO} Q_{OOI} Q_{IOI} $Q_{IO\bar{I}}$ donneront A , C et β^*

Q_{OIO} Q_{OOI} Q_{OII} $Q_{OI\bar{I}}$ donneront B , C et α^*

A , B , C étant les paramètres réciproques, α^* , β^* , γ^* étant les angles réciproques.

De ceci, il résulte que 9 raies suffisent à caractériser une maille, car il y en a 3 qui se répètent deux fois (programme AB).

Q_{IOO} , Q_{OIO} , Q_{OOI} représentent les modules des trois vecteurs de base, et les autres déterminent les angles que font ces vecteurs entre eux (programme B). Le programme C, qui conclut la recherche des mailles tricliniques possibles, nous en donne un certain nombre indexant plus ou moins bien

le cliché. Certaines peuvent être des mailles sous-multiples de la maille réelle; il faudra alors reprendre des paramètres multiples et les essayer à nouveau avec le programme C. Nous devons ensuite essayer de réduire les mailles ayant indexées le cliché. La suite des programmes nécessite alors le passage des paramètres réciproques de la maille aux paramètres directs. C'est l'objet du programme DG qui utilise les relations de transformation d'une maille directe en la maille réciproque, et inversement :

$$a = \frac{B C \sin \alpha^*}{V_{\text{réc.}}} \quad b = \frac{A C \sin \beta^*}{V_{\text{réc.}}} \quad c = \frac{A B \sin \gamma^*}{V_{\text{réc.}}}$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \quad \cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

sachant que : $V_{\text{réc.}} = \frac{A B C}{\sqrt{S}}$

avec $S = 1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*$

La réduction, elle-même, est basée sur le principe de BURGERS (I29) (programme E) qui affirme que tout point d'un réseau direct peut être atteint par un vecteur $\vec{t}_i$ égal à une combinaison vectorielle des trois vecteurs de base de la maille initiale triclinique :

$$\vec{t}_i = u_i \vec{a} + v_i \vec{b} + w_i \vec{c}$$

Si l'on trouve ainsi trois vecteurs $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$, non coplanaires, ceux-ci seront des vecteurs de base d'une autre maille décrivant le même réseau. S'ils sont les plus courts parmi ceux trouvés à partir de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, ils définissent la maille réduite.

Le programme E trouve la liste des u_i, v_i, w_i , l'opérateur choisit alors les neufs quantités u, v, w ,

définissant trois vecteurs $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$, non coplanaires et les plus courts. Il les fournit ensuite au programme F qui calcule les nouveaux paramètres $a', b', c', \alpha', \beta', \gamma'$ de la maille réduite:

$$a'^2 = (u_1 a)^2 + (v_1 b)^2 + (w_1 c)^2 + 2u_1 v_1 ab \cos \gamma + 2u_1 w_1 ac \cos \beta + 2v_1 w_1 bc \cos \alpha$$

$$b'^2 = (u_2 a)^2 + (v_2 b)^2 + (w_2 c)^2 + 2u_2 v_2 ab \cos \gamma + 2u_2 w_2 ac \cos \beta + 2v_2 w_2 bc \cos \alpha$$

$$c'^2 = (u_3 a)^2 + (v_3 b)^2 + (w_3 c)^2 + 2u_3 v_3 ab \cos \gamma + 2u_3 w_3 ac \cos \beta + 2v_3 w_3 bc \cos \alpha$$

et

$$\cos \alpha^* = \frac{1}{b'c'} (u_2 u_3 a^2 + v_2 v_3 b^2 + w_2 w_3 c^2 + u_2 v_3 ab \cos \gamma + v_2 u_3 ab \cos \gamma + v_2 w_3 bc \cos \alpha + w_2 v_3 bc \cos \alpha + u_2 w_3 ac \cos \beta + w_2 u_3 ac \cos \beta)$$

$$\cos \beta^* = \frac{1}{a'c'} (u_1 u_3 a^2 + v_1 v_3 b^2 + w_1 w_3 c^2 + u_1 v_3 bc \cos \alpha + v_1 u_3 bc \cos \alpha + v_1 w_3 ac \cos \beta + w_1 v_3 ac \cos \beta + u_1 w_3 ab \cos \gamma + w_1 u_3 ab \cos \gamma)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{1}{a'b'} (u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + u_1 v_2 ac \cos \beta + v_1 u_2 ac \cos \beta + v_1 w_2 ab \cos \gamma + w_1 v_2 ab \cos \gamma + u_1 w_2 bc \cos \alpha + w_1 u_2 bc \cos \alpha)$$

L'opérateur refait passer dans les programmes E et F les mailles trouvées jusqu'à ce que E ne donne plus de vecteurs $\vec{t}_i$ satisfaisants. On a alors la maille réduite.

Il reste, enfin, à appliquer le test de DE WOLFF (I30), pour vérifier si la maille obtenue appartient à un système, et possède les paramètres correspondants à ce que l'on peut attendre, compte tenu des d_{hkl} de départ. A partir de considérations statistiques basées sur le nombre de raies pouvant être obtenues dans la zone donnée du champ de diffraction,

on peut calculer le nombre de raies N attendues pour $Q_{hkl} < Q_0$ arbitraire. On compare alors les valeurs calculées avec celles obtenues expérimentalement. Plus l'écart entre les deux est petit, plus la maille trouvée a des chances d'être la maille réelle.

Application au calcul de la maille de $(P_2S)_n$

Le tableau XXXIII donne les valeurs de $Q_{hkl} = \frac{I}{d_{hkl}^2}$
 Nous avons fixé $Q_{hkl} = 0,001$.

TABLEAU XXXIII

N°	d_{hkl}	$Q_{hkl} \times 10^4$
1	6,35	248
2	5,72	306
3	5,26	362
4	4,90	416
5	4,58	469
6	4,37	524
7	4,15	580
8	3,414	859
9	3,118	1028
10	2,852	1231
11	2,741	1332
12	2,673	1401
13	2,627	1450
14	2,447	1671
15	2,337	1772
16	2,266	1947
17	2,211	2047
18	2,082	2307
19	2,035	2416
20	1,902	2766
21	1,790	3121
22	1,699	3466
23	1,674	3570
24	1,656	3645
25	1,641	3717
26	1,618	3819
27	1,560	4110
28	1,530	4271
29	1,453	4736
30	1,414	5003
31	1,365	5367
32	1,338	5583

Le programme B nous fournit 24 mailles réciproques. Celles-ci indexent plus ou moins bien le cliché (BC), puis, nous sélectionnons les mailles indexant le maximum de raies. Ces mailles sont traitées par le programme C qui en donnera une plus large indexation. En fonction de la position des raies non indexées, et du nombre de raies calculées, nous opérons une nouvelle sélection. Nous appliquons ensuite les programmes de réduction.

Nous avons trouvé le résultat suivant :

	$(P_2S)_n$
$\overset{\circ}{a} \text{ (Å)}$	12,53
$\overset{\circ}{b} \text{ (Å)}$	12,68
$\overset{\circ}{c} \text{ (Å)}$	12,72
α°	70,5
β°	61,3
γ°	66,3
A	0,0951
B	0,0875
C	0,0910
$\alpha^{\circ*}$	100,0
$\beta^{\circ*}$	113,6
$\gamma^{\circ*}$	107,7
Nombre de raies indexées	32

Le test de DE WOLFF donne les résultats suivants :

$Q \times 10^4$	N attendu	N réel	%	$\Delta \times 10^4$
500	37	6	16,2	4
1000	105	9	8,6	3
2000	299	17	5,7	2
3000	550	21	3,8	2
5000	1183	30	2,6	1
5500	1556	32	2	1

N : nombre de raies.

TABLEAU XXXIV : indexation de $(P_2S)_n$

d_{hkl}	I	hkl
6,35	f	111
5,72	F	020-201
5,26	M	200-221
4,90	TF	202
4,576	M+	220
4,37	f	022
4,15	M	113-201
3,414	M-	032-220
3,118	F	241-422
2,852	f	040-132
2,741	M	042-410
2,673	f	024
2,627	f	400-442
2,447	f	152
2,337	f	425
2,266	f	330-135
2,211	f	454
2,082	f	261
2,035	M	162-624
1,902	f	406
1,790	f	561-161
1,688	M	574
1,674	f	407
1,656	tf	071
1,641	tf	650
1,618	tf	704
1,560	tf	376
1,530	tf	676
1,453	tf	066-612
1,414	tf	174-368
1,365	tf	718-924
1,338	tf	387

CONCLUSION

Par diffraction de rayons X, à basse température, nous avons confirmé l'existence du sulfure de phosphore répondant à la formule $(P_2S)_n$. Ce composé existe à une température inférieure à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous avons indexé le spectre de poudre dans le système triclinique avec les paramètres :

$$\begin{array}{ll} a = 12,53 \text{ \AA} & \alpha = 70,5^{\circ} \\ b = 12,68 \text{ \AA} & \beta = 61,3^{\circ} \\ c = 12,72 \text{ \AA} & \gamma = 66,3^{\circ} \end{array}$$

Les valeurs des paramètres a , b , c sont compatibles avec celles des autres sulfures de phosphore (tableau III, page 21) .

Cette maille triclinique peut être considérée comme une maille légèrement déformée du mode F d'une maille orthorhombique de paramètres : $a' = 18,20 \text{ \AA}$, $b' = 17,72 \text{ \AA}$, $c' = 17,66 \text{ \AA}$. Ces valeurs, sensiblement égales, sont voisines de celle du paramètre de la maille cubique du phosphore blanc ($a = 18,54 \text{ \AA}$) .

TABLEAU XXXV

	ΔH_f° kcal/mole à partir des éléments	
	DEELI	JACQUES et HARTLY (a)
$4 P_{\text{rouge}} + 3 S_{\text{orth.}} \rightarrow P_4S_3$	- 29,4	- 32
$P_4S_3 + 4 S_{\text{orth.}} \rightarrow P_4S_7$	- 65,7	~ - 72
$P_4S_7 + 3 S_{\text{orth.}} \rightarrow P_4S_{10}$	- 73,7	> - 87

(a) : les valeurs sont données par HARTLY en prenant le phosphore blanc comme état standard.

C H A P I T R E V I

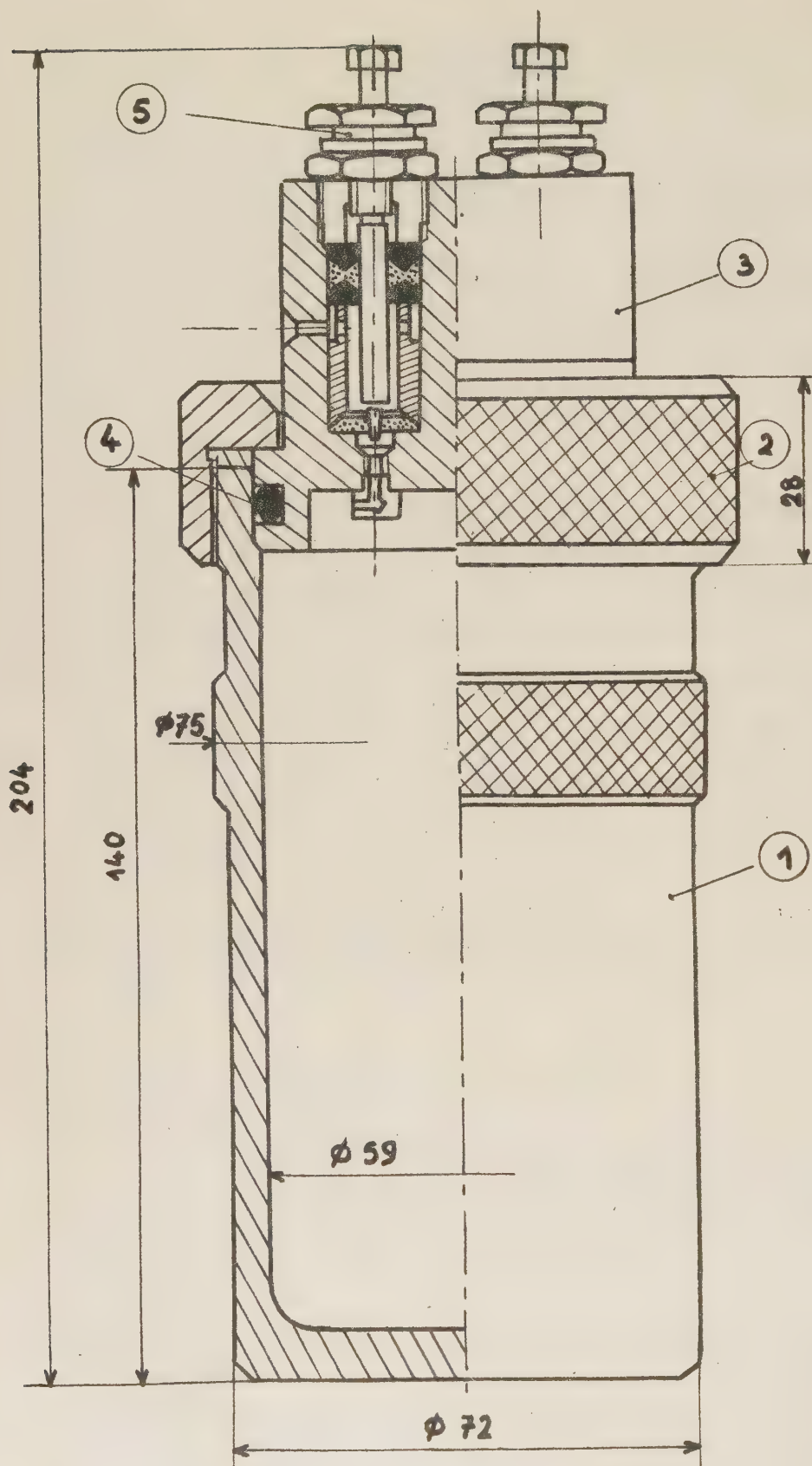
DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES SULFURES DE PHOSPHORE

I - GENERALITES

La thermochimie des sulfures de phosphore a fait l'objet de très peu de publications. Seuls C. BEELI, en 1935 (12), et HARTLY, en 1963 (105), ont donné des valeurs de l'enthalpie de formation du décасulfure, de l'heptasulfure et du trisulfure de tétraphosphore. Aucun résultat n'a été publié pour le pentasulfure de tétraphosphore. Les auteurs ne mentionnent ni l'état de pureté, ni la cristallinité des produits utilisés. HARTLY a procédé par étapes, en liant l'analyse thermique différentielle aux chaleurs de fusion; quant à BEELI, il ne précise ni son mode opératoire, ni l'état standard choisi pour le phosphore. Le tableau XXXV (page 146) résume les valeurs trouvées dans la littérature.

La chaleur de transition du trisulfure de tétraphosphore a été évaluée à $2,464 \pm 0,01$ kcal/mole par CLEVER (30). Les chaleurs de transition des différentes formes cristallographiques du décасulfure, de l'heptasulfure et du pentasulfure de tétraphosphore n'ont évidemment pas été déterminées.

Devant l'imprécision des résultats, il nous a paru intéressant de recalculer les valeurs des enthalpies de formation des sulfures P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_5 et P_4S_3 , puis celles des formes allotropiques de ces composés, et enfin, de déterminer la chaleur de transition de ces formes.



Rep	Désignation	Matériau	Echelle 1
1	Corps	Acier inox	BOMBE CALORIMETRIQUE
2	Ecrin moulé	Acier inox	
3	Tête	Acier inox	
4	Joint torique	Viton	
5	Yanne		

FIGURE xxvii

Pour cette étude, nous avons employé la méthode par combustion dans une bombe calorimétrique, construite au laboratoire, en collaboration avec F. THEVENOT.(II9).

II - DESCRIPTION DE LA BOMBE CALORIMETRIQUE

La bombe calorimétrique et le détail de sa tête sont schématisés sur les figures XXVII et XXVIII (pages 148 - 150)

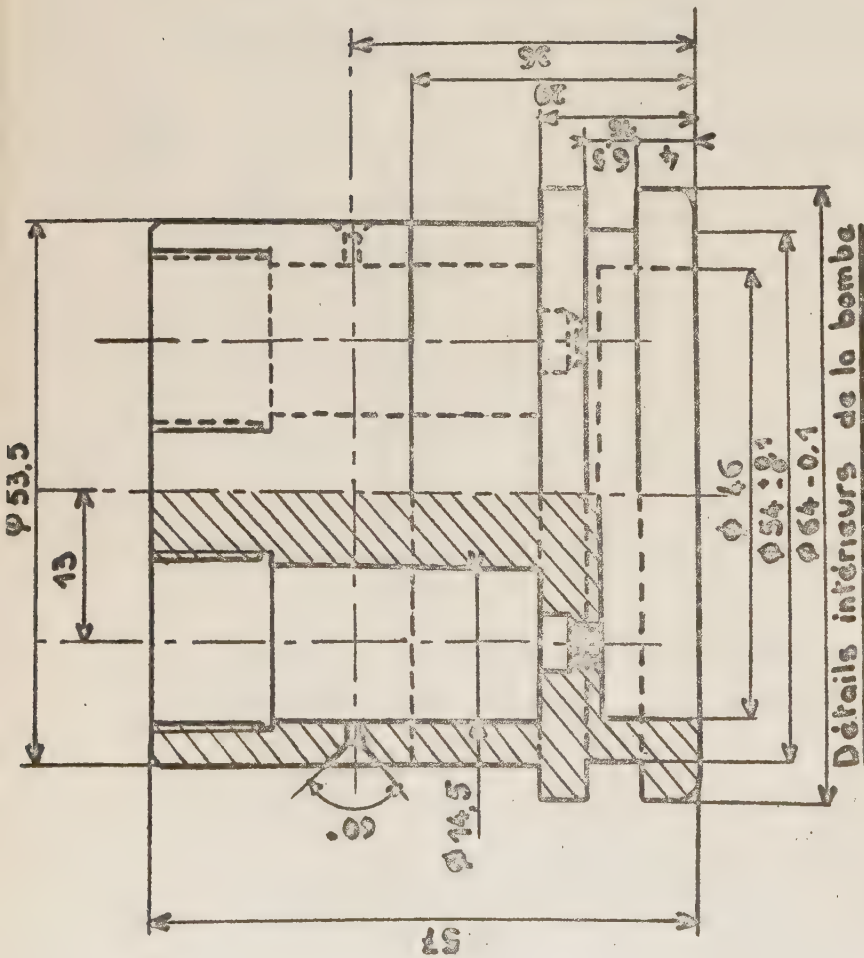
La bombe, les fils d'amenée et de retour du courant, ont été choisis en acier inox. Le passage étanche peut être soit une bougie de moteur à explosion, soit une pièce métallique en acier inox. L'isolement électrique et l'étanchéité sont réalisés par des joints de téflon, la pression favorise d'autre part l'étanchéité. La bombe, de 340 cm^3 de volume, est plongée dans un vase Dewar de quatre litres, placé lui-même dans un bain thermostaté. Les mesures de température sont faites au moyen d'un thermomètre au centième de degré. Un cathétomètre permet une bonne évaluation de la température.

III - PREPARATION DE L'ESSAI ET MESURES

L'échantillon de poids connu, comprimé sous forme de pastille, est placé dans une coupelle en silice, sur une mèche de fulmicoton. Ce dernier a été préparé en imbibant du coton avec un mélange constitué d'un volume d'acide nitrique fumant et de trois volumes d'acide sulfurique concentré. Le fulmicoton relie la substance au fil de clavecin assurant le contact entre les deux électrodes de la bombe. La mise à feu se fait par l'intermédiaire du fil de clavecin et du fulmicoton.

L'oxygène est introduit sous une pression connue. La bombe est ainsi prête, et est mise dans le calorimètre.

La combustion d'un sulfure de phosphore produit en principe de l'anhydride phosphorique amorphe (IO6) et des oxydes de soufre. Nos essais ont montré, après hydrolyse des produits de l'oxydation et dosage, que l'oxydation est sou-



Détails du passage étanche

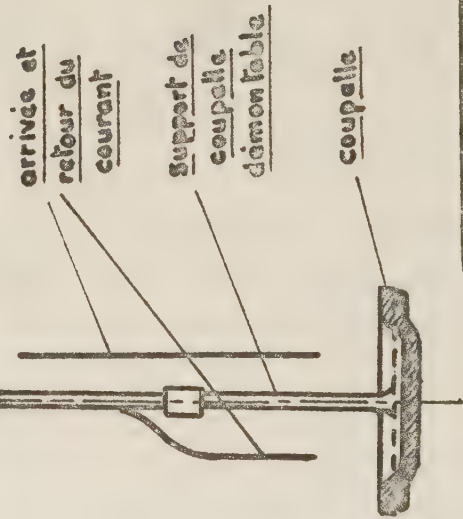
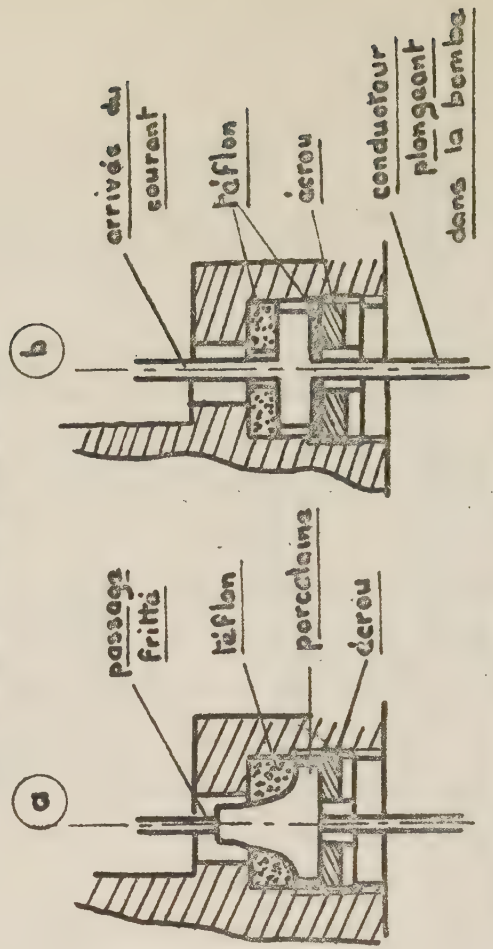


FIGURE XXVIII

TETE de POMPE

Echelle 4/3

vent incomplète. D'autre part, malgré la présence d'oxydes d'azote, produits surtout par la combustion du fulmicoton, et même avec une pression élevée de 45 kg/cm^2 , l'oxydation du soufre en gaz sulfurique n'est pas quantitative : nous avons toujours trouvé du gaz sulfureux.

L'équilibre gaz sulfureux- gaz sulfurique peut évoluer entre le moment de la mesure et celui où on recueille le gaz dans un mélange eau-isopropanol, ce dernier ayant pour effet de stabiliser le gaz sulfureux (I07). Les enthalpies de formation des deux gaz sont très différentes (I08) :

	$\Delta H \text{ kcal/mole}$	
SO_3	- 94,4	0,3
SO_2	- 70,95	0,1

Enfin, la présence d'humidité et de l'eau produite par la combustion du fulmicoton, provoque une hydrolyse partielle des anhydrides d'acide , d'où une nouvelle erreur non négligeable.

Ceci nous a amené à employer de l'acide benzoïque comme combustible auxiliaire. Celui-ci fournit l'apport de chaleur nécessaire à la combustion totale des sulfures de phosphore, et produit l'eau qui hydrolysera les anhydrides d'acide formés. Les mélanges que nous avons utilisés sont constitués environ de 90 % d'acide benzoïque et de 10 % de soufre : un excès d'acide benzoïque est nécessaire pour que l'hydrolyse des anhydrides soit complète. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec ceux obtenus sur les composés organiques sulfurés (I09).

L'étalonnage de la bombe a été fait avec de l'acide benzoïque, produit Prolabo RP, titrant entre 99,7 et 100 %; de pouvoir calorifique de 6324 cal/gramme , à 20 C. L'équivalent en eau de l'ensemble, formé par la bombe, le vase calo-

TABLEAU XXXVI

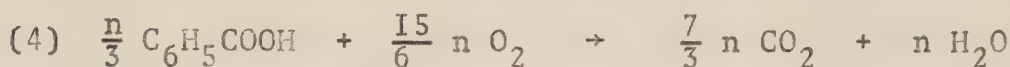
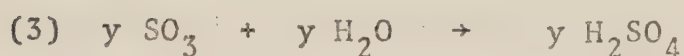
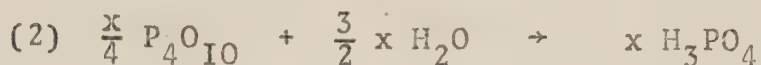
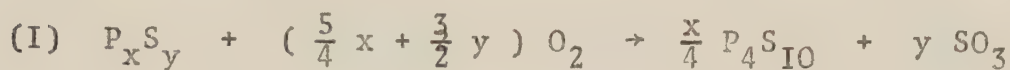
Equivalent en eau du calorimètre

Essais	poids C_6H_5COOH g	poids fulmicoton g	Δt C	E_g
I	1,5658	48,6	2,85	3520,9
2	1,5294	46,4	2,76	3550,3
3	1,5603	45,0	2,82	3542,8
4	1,5513	40,1	2,80	3544,5
5	1,5782	26,4	2,84 ₅	3535,1
6	1,6561	19,2	2,9 ₅	3528,3
7	1,5776	45,4	2,85 ₅	3538,0
8	1,5717	10,7	2,81 ₇	3541,7
9	1,5781	15,6	2,85 ₃	3515,5
10	1,5917	15,3	2,86	3536,7
II	1,6286	28,1	2,94 ₅	3524,7
Moyenne :				3534,4

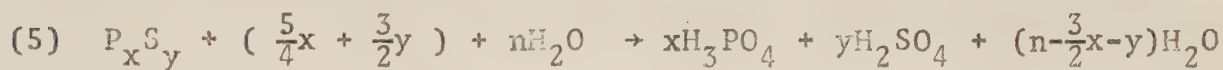
Poids du fil de clavecin : 6,8 mg

rimétrique, l'agitateur, l'eau du vase, le thermomètre, a été trouvé égal à 3534,4 grammes, moyenne de onze déterminations (tableau XXXVI, page 152).

Le mécanisme de l'oxydation des sulfures de phosphore peut se résumer par les équations suivantes :



Soit la réaction totale :



Le rendement de l'oxydation a été calculé par rapport à l'acide orthophosphorique et à l'acide sulfurique formés. L'acide orthophosphorique a été dosé, par potentiométrie, par la soude titrée environ 0,2 N, et l'acide sulfurique par précipitation du sulfate de baryum, ou par conductimétrie. L'acide nitrique a été dosé par la méthode de DENARDA.

La bombe n'est pas vidée de l'air qu'elle contient, ainsi l'azote et le fulmicoton fournissent suffisamment d'oxydes d'azote pour catalyser l'oxydation du soufre en gaz sulfurique.

Nous avons opéré avec une pression d'oxygène de 45 kg/cm². Dans ces conditions, aucune quantité appréciable de gaz sulfureux n'a pu être décelée, ni dans le gaz recueilli, ni dans la solution de lavage de la bombe, ceci par oxydation, par une solution d'iode décimormale. D'autre part, tout l'azote se retrouve sous forme d'acide nitrique.

Si Δt est l'élévation de température, et P_o le pouvoir calorifique du sulfure de phosphore :

$$P_o = \frac{E\Delta t - (a+b+c)}{p}$$

a : chaleur due au fulmicoton : 2,6 cal/mg

b : chaleur due au clavecin : 1,6 cal/mg

c : chaleur due à l'acide benzoïque : 6324 cal/g.

Dans la suite de nos calculs, nous avons pris le phosphore rouge comme état standard :

P rouge : $\Delta H_f^\circ = 0$

P blanc : $\Delta H_f^\circ = 3,75 \quad 0,3 \text{ kcal/mole (II0)}$

Les chaleurs de transition des différentes formes du phosphore ont été déterminées récemment (III).

L'oxydation, en présence d'acide benzoïque, conduit à une solution aqueuse d'acide orthophosphorique et d'acide sulfurique. A la chaleur de formation de ces acides, s'ajoutent les chaleurs de dissolution de ces acides dans l'eau en excès. Connaissant les chaleurs de formation à pression constante des acides orthophosphorique et sulfurique, de l'eau à 298 K, ainsi que les chaleurs de dilution, nous pouvons en déduire la chaleur de formation, à pression constante, du sulfure de phosphore, à 298 K. Les valeurs des chaleurs de dilution des acides ont été prises dans les tables du NBS (I43).

Afin de vérifier que les effets thermiques de dilution mutuelle des deux acides sont négligeables, nous avons réalisé la combustion d'un mélange phosphore rouge-soufre orthorhombique- acide benzoïque, pris dans des proportions rigoureusement identiques à celles des mélanges sulfure de phosphore - acide benzoïque.

Nous avons utilisé du phosphore rouge amorphe (produit Coignet), dont le titre est compris entre 98 et 99,5 %.

Le soufre, exempt de carbone, a été préparé à partir d'une solution de thiosulfate de sodium RP, où nous l'avons précipité par addition d'acide chlorhydrique concentré. Le soufre est alors filtré sur verre fritté de porosité n°4, lavé abondamment à l'eau distillée, et séché dans un exciccateur.

IV - ENTHALPIE DE FORMATION DU DECASULFURE DE TETRAPHOSPHORE

NORMAL

Combustion du mélange $P_4S_{10} - C_6H_5COOH$

Le décasulfure de tétraphosphore, que nous avons utilisé, a été purifié par plusieurs extractions au soxhlet, par le sulfure de carbone, en atmosphère d'azote sec, ce qui a pour but, non seulement, l'élimination des impuretés, mais aussi celle de la forme allotropique instable. Après évaporation du solvant, le produit est séché dans un courant d'hydrogène, dans un four à 150 C. Le sulfure est ensuite conservé dans un dessiccateur, en présence de potasse, afin d'éliminer les produits volatils sulfurés.

La pureté du produit, et l'absence de la forme sublimée, ont été contrôlées par diffraction de rayons X et par spectrophotométrie infra-rouge.

Dans le cas du décasulfure de tétraphosphore, l'équation (5) s'écrit :



Les masses atomiques adoptées sont :

P = 30,97 grammes

S = 32,06 grammes

La masse moléculaire :

$M_{P_4S_{10}} = 444,48$ grammes

Le tableau XXXVII suivant donne les valeurs expérimentales du pouvoir calorifique du mélange :

TABLEAU XXXVII

Essais	Masse pastille g	Masse P_4S_{10} g	Masse C_6H_5COOH g	Masse fulmicoton mg	Δt c	P_o cal/g
1	1,5268	0,1586	1,3682	46,6	2,70	4810,8
2	1,4485	0,1450	1,3035	41,5	2,56 ₂	4806,2
3	1,3317	0,1317	1,2000	42,7	2,36	4819,5
4	1,4740	0,1390	1,3450	31,0	2,62	4791,0
5	1,3869	0,1432	1,2437	25,2	2,44	4782,1
6	1,4323	0,1379	1,2944	30,6	2,53	4846,3
7	1,4782	0,1420	1,3362	36,4	2,61 ₂	4787,3
8	1,4749	0,1400	1,3349	47,3	2,61 ₅	4795,7
moyenne des résultats						4804,7

La variation d'énergie interne :

$$- \Delta U = 4804,8 \times 444,48 \times 10^{-3} = 2135,7 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{La chaleur de la combustion : } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\text{avec } \Delta n = - 20$$

$$R \sim 2 \text{ cal/mole.K}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

Le mélange, que nous avons employé, est de 9,895 % de décasulfure de tétraphosphore et de 90,105 % d'acide benzoïque. Après élimination du nombre de moles d'eau nécessaire à la formation de l'acide orthophosphorique et de l'acide sulfurique, il reste 83,54 moles d'eau pour la dilution des acides, ceci pour une mole de P_4S_{10} (tableau XXXVIII, page suivante).

TABLEAU XXXVIII

acides	nombre moles H ₂ O	-ΔH _{298 K} ^o kcal/mole
H ₃ PO ₄	20,88	303,64
H ₂ SO ₄	8,35	209,98

D'après l'équation de combustion, l'enthalpie de formation de P₄S₁₀ sera, à pression constante et à 298 K :

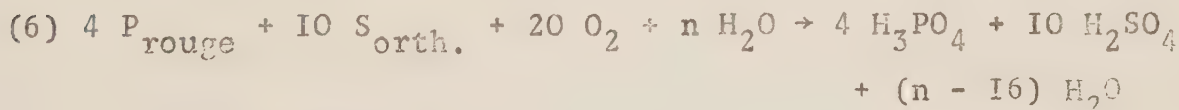
$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 73,5 \text{ kcal/mole P}_4\text{S}_{10}$$

Remarque : nous avons vérifié que de faibles variations du rapport P₄S₁₀ / C₆H₅COOH n'entraînent pas de différences notables pour la valeur du pouvoir calorifique P₀.

Combustion du mélange 4 P + 10 S + C₆H₅COOH

Dans ce cas, la réaction avec l'oxygène est très violente. Pour éviter la rupture de la coupelle de silice supportant les échantillons, et par suite une combustion incomplète, nous avons opéré sur des pastilles de masse légèrement plus faible que celle du décasulfure de tétraphosphore, et nous avons placé, entre la coupelle de silice et l'échantillon, une petite pastille d'alumine calcinée, qui ne se dissout pas dans les acides forts.

La réaction de combustion s'écrit :



La moyenne de huit mesures (tableau XXXIX, page 158) donne P₀ = 4971,1 cal/g. Par suite l'enthalpie de formation du décasulfure de tétraphosphore, à pression constante et à 298 K, est :

$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 73,9 \text{ kcal/mole P}_4\text{S}_{10}$$

TABLEAU XXXIX

N°	masse pastille g	masse P g	masse S g	masse C_6H_5COOH g	masse fulmi- coton mg	A t C	P ₀ cal/g
1	1 0384	0 0287	0 0741	0 9362	38 2	1 85	4963 0
2	0 9976	0 0275	0 0711	0 8989	34 0	1 77 ₅	4995 9
3	1,0450	0,0288	0,1745	0,9416	53,6	1,87	4982,6
4	1,0029	0,0277	0,0715	0,9036	13,1	1,77 ₂	4960,6
5	1,0031	0,0277	0,0715	0,9038	14,3	1,77	4971,0
6	0,7878	0,0217	0,0562	0,7098	15,8	1,39 ₄	4966,7
7	0,9751	0,0269	0,0695	0,8776	17,4	1,72 ₃	4963,7
8	1,0491	0,0289	0,0748	0,9452	19,4	1,85 ₄	4965,3
Moyenne						: 4971,1	

Etude des résultats précédents à l'aide du calcul statistique -----

Nous définissons d'après LACROIX (II2) :

- la moyenne arithmétique du pouvoir calorifique P_o :

$$\bar{P}_o = 4804,85$$

- l'écart type : $\sigma = 20,95$

- l'écart moyen : $\sigma_m = 7,40$

Toute mesure du pouvoir calorifique a 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\bar{P}_o \pm t$$

t est un coefficient, défini par les tables de FISCHER. Pour 8 essais : $t = 2,365$

d'où : $P_o = 4804,85 \pm 49,55 \text{ cal/g}$

Les valeurs permises pour P_o sont donc :

$$4755,3 < P_o < 4854,4$$

Nous n'avons donc pas de résultats aberrants dans nos 8 mesures (cf. tableau XXXVII, page 156).

De même, la valeur moyenne vraie du pouvoir calorifique du décasulfure de tétraphosphore a 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\bar{P}_o \pm \sigma_m \cdot t$$

d'où : $P_o = 4804,85 \pm 17,50 \text{ cal/g}$

ce qui conduit à une erreur relative de :

$$\frac{100 \times \sigma_m \cdot t}{4804,85} = 0,4 \%$$

Donc, pour la chaleur de formation de P_4S_{10} :



$$\Delta H_{f_{298K}}^{\circ} = -73,5 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$$

Le même calcul, appliqué au mélange $P-S-C_6H_5COOH$, conduit au résultat :

$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 73,90 \pm 0,45 \text{ kcal/mole}$$

Conclusion :

L'enthalpie de formation du décasulfure de tétraphosphore que nous avons déterminée au moyen de la bombe calorimétrique est en accord avec les résultats de BEELI et de HARTLY.

V - CHALEUR DE TRANSITION DU P_4S_{10} SUBLIME

La méthode précédente appliquée à la forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore conduit à des résultats non reproductibles : le pouvoir calorifique du mélange diminue avec le temps compris entre la préparation de la pastille et la mesure. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène que par une réaction entre le sulfure et l'acide benzoïque sous l'effet de la pression. Cette hypothèse est étayée par le fait que la pastille se colore en rouge lors de la compression.

De façon à isoler les deux constituants du mélange, nous avons placé le sulfure de phosphore dans une pochette de papier à cigarettes, et noyé celle-ci dans l'acide benzoïque. Dans de nombreux cas, après l'oxydation, nous avons observé la présence de carbone le long des parois de la bombe. Bien qu'il soit possible, en principe, de connaître la quantité de chaleur qui résulte de cette combustion incomplète (7883 cal/g de carbone), nous avons éliminé ces expériences, où intervient une nouvelle source d'erreur. Nous avons constaté, cependant, que les risques de formation de carbone, étaient moindres en utilisant une pastille constituée de la façon suivante : d'abord une épaisse couche d'acide benzoïque, puis la pochette contenant le sulfure, et enfin, une fine pellicule d'acide benzoïque.

Le pouvoir calorifique du papier à cigarettes est de 3,88 kcal/g, valeur que nous avons déterminée dans les mêmes conditions opératoires.

Nous avons vérifié la validité de cette méthode sur le décasulfure de tétraphosphore normal. Le pouvoir calorifique P_o , ainsi obtenue (4806,9 cal/g), est identique au précédent (4804,8 cal/g). Le tableau XL suivant donne les résultats de quatre expériences.

TABLEAU XL

N°	Masse Postil- le g	Masse P_4S_{10} g	Massa C_6H_5COOH g	Masse papier mg	Masse fulmi- coton mg	Δt C	P_o cal/g
1	1,5146	0,1372	1,3434	34,0	13,8	2,64	4797,8
2	1,5296	0,1378	1,3556	36,2	14,6	2,66 ₅	4787,6
3	1,5148	0,1380	1,3446	32,2	11,6	2,64	4846,3
4	1,5375	0,1380	1,3659	33,6	12,5	2,68	4797,1

Le tableau XLI (page 162) résume nos résultats.

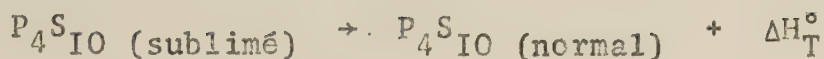
L'enthalpie de formation, à pression constante et à 298 K, du P_4S_{10} sublimé est de :

$$\Delta H_{f,298K}^{\circ} = - 54,5 \text{ kcal/mole } P_4S_{10}$$

La formation du décasulfure de tétraphosphore sublimé est moins exothermique que celle de la forme normale. Si nous appelons ΔH_T° l'enthalpie de transition à pression constante et à 298 K :

TABLEAU XLI

N°	masse pastille g	masse P_4S_{10} g	masse C_6H_5COOH g	masse papier mg	masse fulmi- coton mg	t C	P_o cal/g
1	2,0395	0,1752	1,8405	23,8	10,6	3,57	4845,4
2	1,9488	0,1560	1,7708	21,9	7,4	3,41 ₅	4849,4
3	1,2166	0,0992	1,0913	12,0	6,4	2,11 ₆	4844,7
4	1,4169	0,1182	1,2787	20,0	11,5	2,48	4835,2
5	1,5246	0,1245	1,3827	17,4	8,4	2,67 ₄	4878,7
6	1,3545	0,1224	1,2136	18,4	9,5	2,37	4862,7
7	1,2293	0,1129	1,0988	17,5	9,9	2,15	4839,7
8	1,1831	0,1224	1,0439	12,4	12,4	2,06 ₅	4834,4



$$\Delta H_T^\circ = - 19,4 \text{ kcal/mole } P_4S_{10}$$

Cette valeur est anormalement élevée, et ne correspond certainement pas à la réalité. Les mesures d'analyse thermique laissent prévoir une plus faible différence entre les enthalpies de formation des deux formes. Les difficultés que nous avons rencontrées, lors de la combustion de la forme sublimée du décassulfure de tétraphosphore, peuvent expliquer la valeur trop grande trouvée pour l'enthalpie de formation de la forme sublimée.

VI - ENTHALPIE DE FORMATION DE L'HEPTASULFURE DE TETRAPHOSPHORE , MONOCLINIQUE.

L'heptasulfure de tétraphosphore, que nous avons utilisé, provient de la synthèse à partir du décassulfure de tétraphosphore et du phosphore rouge. L'absence de la forme orthorhombique a été vérifiée par examen du spectre de diffraction de rayons X et par spectrophotométrie infra-rouge.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour le sulfure P_4S_{10} , sous une pression d'oxygène de 45 kg/cm^2 . Les mélanges utilisés ont une teneur en sulfure de l'ordre de 15 %, donc légèrement supérieure aux mélanges précédents.

La réaction de combustion s'écrit :



L'enthalpie de formation de P_4S_7 , à partir des éléments, a été déterminée à partir de la différence entre la chaleur dégagée par la réaction (1) et celle dégagée par la réaction (2) :

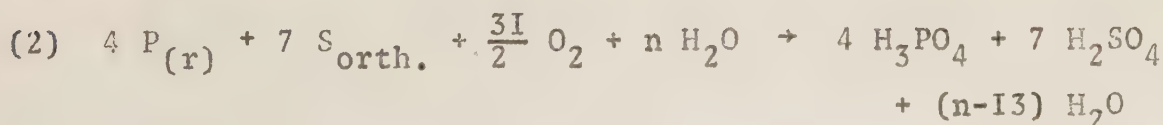


TABLEAU XLII

N°	pastille	P_4S_7	C_6H_5COOH	fulmi- coton	$\Delta t C$	P_0 cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,4651	0,1443	1,3208	10,8	2,57	4793,5
2	0,9533	0,1437	0,8096	8,8	1,65	4718,9
3	1,4953	0,2035	1,2918	13,4	2,56	4739,0
4	1,4649	0,2178	1,2471	12,3	2,53 ₅	4730,0
5	1,3757	0,1622	1,2129	12,5	2,38	4726,6
6	1,4775	0,2216	1,2559	10,6	2,56	4807,6
7	1,4672	0,2753	1,1919	10,9	2,63	4795,2
8	1,4962	0,2244	1,2718	5,8	2,57 ₈	4692,0
Moyenne						: 4750,3

TABLEAU XLIII

N°	pastille	P_r+S_0 (P_4S_7)	C_6H_5COOH	fulmi- coton	$\Delta t C$	P_0 cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,4711	0,1206	1,2505	5,7	2,55	4840,7
2	1,0590	0,1690	0,8200	6,5	1,84	5011,8
3	1,0114	0,1517	0,8597	10,8	1,76	4900,0
4	1,0392	0,1245	0,9147	7,0	1,82	4971,9
5	0,9881	0,1421	0,8400	5,8	1,72	5007,4
6	0,9895	0,1435	0,8410	7,6	1,72	4932,4
7	0,9885	0,1433	0,8402	10,4	1,72	4907,8
8	0,9854	0,1478	0,8376	8,9	1,71	4822,7
Moyenne						: 4924,3

Nos résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux XLII et XLIII (page 164).

$$\Delta H_{f_{298K}}^{\circ} = - (4924,3 - 4750,3) \times 348,26 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{f_{298K}}^{\circ} = - 60,6 \text{ kcal/mole}$$

Par calcul statistique, la valeur moyenne vraie a 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\Delta H_{f_{298K}}^{\circ} = - 60,6 \pm 0,6 \text{ kcal/mole}$$

L'erreur relative est de 1 %.

Conclusion :

La valeur de l'enthalpie de formation du sulfure P_4S_7 , que nous donnons, est comprise entre celles de BEELI et de HARTLY.

VII - ENTHALPIE DE FORMATION DU PENTASULFURE DE TETRAPHOS- PHORE CRISTALLISE

Le pentasulfure de tétraphosphore que nous avons utilisé, a été préparé suivant la méthode de W.D. TREADWELL (II). Il a été recristallisé dans le sulfure de carbone.

Les mélanges sulfure-acide benzoïque sont constitués de 10 % en poids de P_4S_5 et de 90 % d'acide benzoïque.

La réaction de combustion est très brutale. Nous avons donc placé une pastille d'alumine calcinée entre la coupelle de silice et l'échantillon.

Nos résultats expérimentaux sont indiqués dans les tableaux XLIV et XLV (page 166). Nous en déduisons l'enthalpie de formation du sulfure P_4S_5 à partir des éléments :

$$\Delta H_{f_{298K}}^{\circ} = - (5962,4 - 5784,7) \times 284,14 \times 10^{-3}$$

TABLEAU XLIV

N°	pastille	P ₄ S ₅	C ₆ H ₅ COOH	fulmi- coton	Δ t C	P ₀ cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,1510	0,0955	1,0555	14,5	2,08 ₃	5835,5
2	1,4843	0,1216	1,3626	15,4	2,65	5724,8
3	1,3212	0,1196	1,2016	20,6	2,36 ₅	5795,8
4	1,4855	0,1355	1,3500	17,2	2,65 ₅	5836,1
5	1,4902	0,1490	1,3412	7,5	2,65	5731,5
Moyenne						: 5784,7

TABLEAU XLV

N°	pastille	P _r +S ₀ (P ₄ S ₅)	C ₆ H ₅ COOH	fulmi- coton	Δ t C	P ₀ cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,4764	0,1103	1,3121	23,7	2,65	5946,9
2	1,4257	0,1322	1,3535	21,0	2,79	5930,2
3	1,4264	0,1151	1,3113	17,2	2,55	5951,8
4	1,4816	0,1666	1,3150	14,2	2,65	6016,2
5	1,4279	0,1428	1,2851	8,3	2,55	5967,1
Moyenne						: 5962,4

$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 50,5 \text{ kcal/mole}$$

Le même calcul statistique conduit à :

$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 50,5 \pm 0,6 \text{ kcal/mole}$$

VIII - ENTHALPIE DE FORMATION DU TRISULFURE DE TETRAPHOSPHORE

Le trisulfure de tétraphosphore, que nous avons utilisé, provient de la synthèse à partir du décasulfure de tétraphosphore et du phosphore rouge. La purification a été faite par distillation. L'absence de la forme de haute température a été constatée par examen du spectre de diffraction de rayons X.

Les conditions opératoires, pour la combustion, ont été les suivantes :

- 45 kg/cm² d'oxygène
- mélange de 10 % en sulfure et de 90 % en C₆H₅COOH
- emploi d'une pastille d'alumine calcinée

Nos résultats expérimentaux sont indiqués dans les tableaux XLVI et XLVII (page 168). Le calcul statistique montre que l'enthalpie de formation de P₄S₃, forme de basse température, à partir des éléments est comprise entre les limites suivantes :

$$\Delta H_{f, 298K}^{\circ} = - 36,9 \pm 0,7 \text{ kcal/mole}$$

Conclusion :

La valeur de l'enthalpie de formation du sulfure P₄S₃, que nous donnons, est légèrement plus faible que celles données par BEELI et par HARTLY.

TABLEAU XLVI

N°	pastille	P_4S_3	C_6H_5COOH	fulmi- coton	$\Delta t C$	P_0 cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,6251	0,1475	1,4773	12,6	2,88	5786,4
2	1,4550	0,1455	1,3095	12,2	2,59 ₇	5827,4
3	1,9221	0,1922	1,7299	14,9	3,27	5770,0
4	0,9703	0,0970	0,8733	6,5	1,75	5814,3
Moyenne						: 5799,5

TABLEAU XLVII

N°	pastille	P_r+S_o (P_4S_3)	C_6H_5COOH	fulmi- coton	$\Delta t C$	P_0 cal/g
	g	g	g	mg		
1	1,4905	0,1138	1,3717	11,9	2,67	6028,0
2	1,4928	0,1269	1,3659	11,7	2,67	5965,6
3	1,4850	0,1386	1,3464	10,5	2,65 ₅	5995,8
4	1,4858	0,1240	1,3618	9,8	2,65 ₅	5931,0
5	1,4850	0,1475	1,3375	10,5	2,65 ₅	5915,3
Moyenne						: 5967,1

IX - ENTHALPIE DE FORMATION DES FORMES ALLOTROPIQUES DES

SULFURES P_4S_7 , P_4S_5 , P_4S_3 .

Nous n'avons pas pu déterminer de façon certaine les enthalpies de formation de ces variétés allotropiques, par la méthode de combustion. Ceci est sans doute dû à une faible différence entre les enthalpies de formation des deux variétés cristallines.

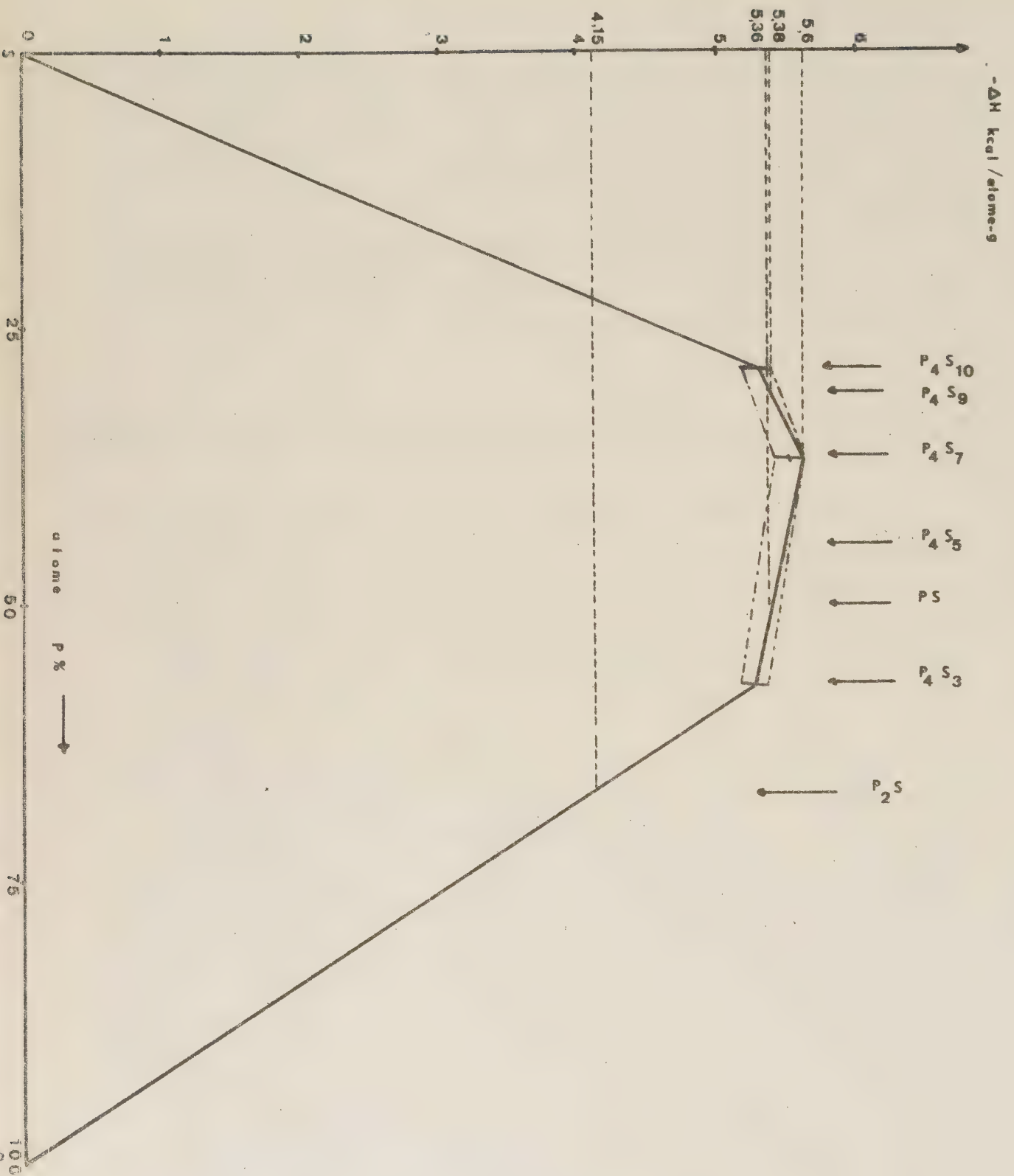
A titre d'indication, nous rappelons que l'enthalpie de transition des deux formes du trisulfure de tétraphosphore est de 2,464 kcal/mole (30).

X - ESTIMATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DE P_4S_9 -(PS)_n-(P₂S)_n

Connaissant les enthalpies de formation des sulfures de phosphore P_4S_{10} , P_4S_7 , P_4S_5 et P_4S_3 , nous avons estimé, très facilement, les enthalpies de formation des sulfures P_4S_9 , (PS)_n et (P₂S)_n , composés à fusion non congruente. Nous rappelons brièvement les principes sur lesquels repose la méthode d'estimation, que nous avons utilisée (140).

Lorsque deux éléments forment plusieurs composés de différentes compositions, il existe certaines relations générales qui lient leurs enthalpies de formation. En général, la valeur numérique la plus élevée de l'enthalpie de formation, exprimée par atome-gramme d'un des deux éléments, correspond au composé dont la température de fusion est la plus élevée. Lorsque les points de fusion des autres composés sont considérablement plus bas que celui du premier composé, leurs enthalpies de formation peuvent être considérées comme additives (c'est-à-dire en proportions relatives du composé à température élevée et d'un élément). Lorsque les points de fusion des autres composés ne sont que peu inférieurs au point de fusion le plus élevé, les enthalpies de formation de ces composés auront des valeurs comprises entre les valeurs

FIG XXIX



données par l'additivité et le maximum.

Considérons le système phosphore-soufre : nous avons vu qu'il existe les sulfures : P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , $(PS)_n$, P_4S_3 et $(P_2S)_n$. Nous avons tracé la courbe : enthalpie de formation en kcal/at-g en fonction du pourcentage en atome de phosphore (figure XXIX, page 170). Nous avons représenté sur la figure les erreurs que nous avons admises lors de la détermination des enthalpies de formation. Les sulfures P_4S_{10} , P_4S_7 et P_4S_3 , qui font apparaitre un maximum sur la courbe du liquidus, sont marqués par de nettes discontinuités dans la courbe des chaleurs de formation. Les autres composés du système : P_4S_9 , P_4S_5 , $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$ donnent lieu à des péritectiques, il en résulte qu'ils doivent être pratiquement indiscernables sur la courbe. Ceci est vérifié si nous prenons la valeur minimale de la chaleur de formation du sulfure P_4S_5 . Nous pouvons remarquer que le sulfure P_4S_7 , dont le point de fusion est le plus élevé, a bien l'enthalpie de formation la plus élevée.

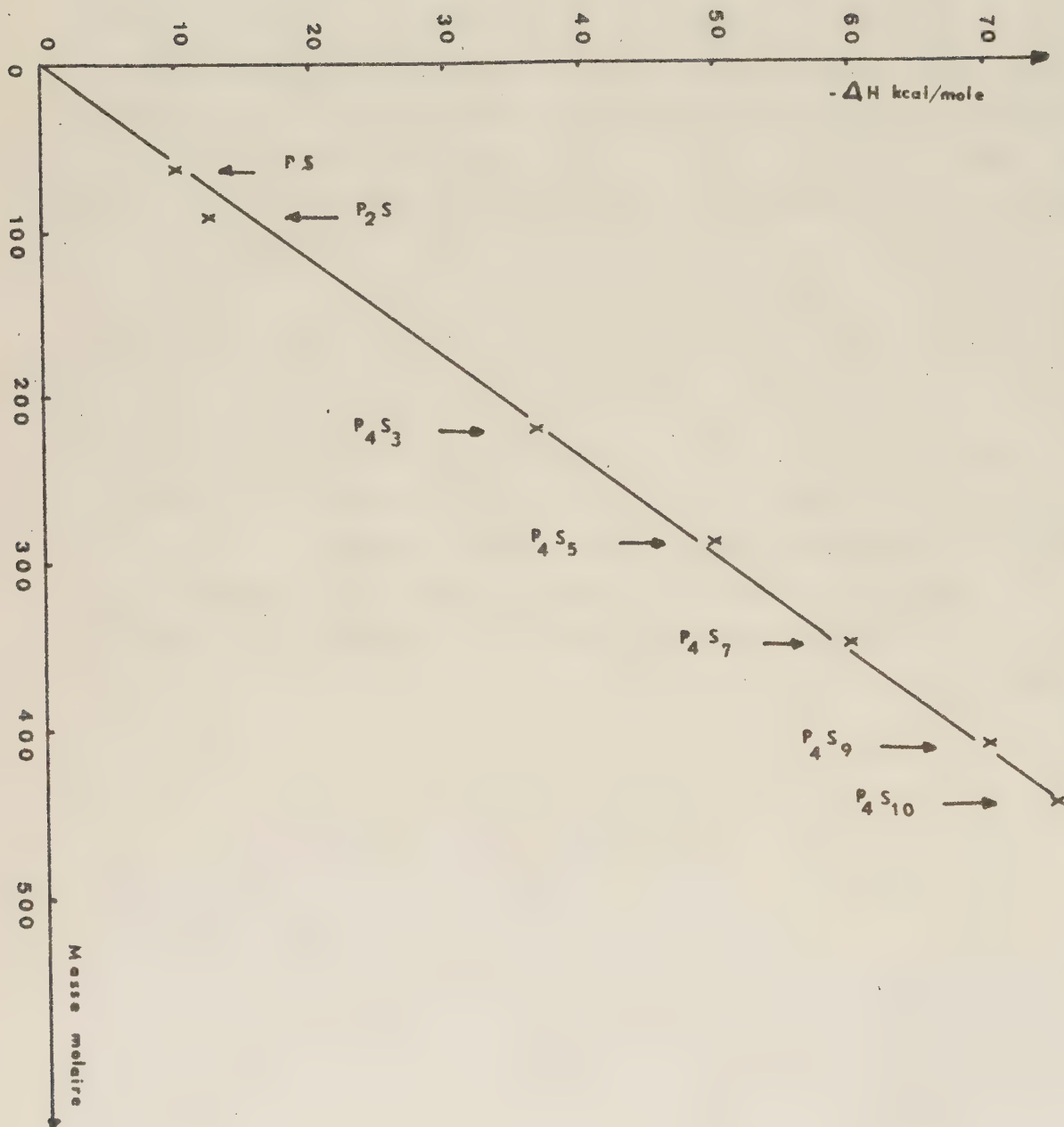
A partir de cette courbe, nous avons extrapolé les valeurs numériques des enthalpies de formation des composés P_4S_9 , $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$:

TABLEAU XLVIII

	- ΔH_f° kcal/at-g	- ΔH_f° kcal/mole
P_4S_9	5,38	69,9
$(PS)_n$	5,36	10,7 x n
$(P_2S)_n$	4,15	12,45 x n

D'autre part, nous pouvons remarquer que la valeur numérique des chaleurs de formation des sulfures de phosphore

FIG XXX



est sensiblement proportionnelle à la masse moléculaire M de ces composés. Les valeurs de ΔH_f° se placent sur une droite d'équation :

$$\Delta H_f^\circ = - 0,167 M$$

(figure XXX, page 172).

Dans le tableau XLIX suivant, nous avons indiqué les valeurs numériques des enthalpies de formation des sulfures de phosphore : dans la première colonne les valeurs déterminées expérimentalement par combustion, dans la deuxième les valeurs estimées à l'aide de la courbe $-\Delta H_f^\circ \text{ kcal/mole} = f(\% \text{atome P})$, et dans la troisième les valeurs estimées à l'aide de la droite $\Delta H_f^\circ = - 0,167 M$.

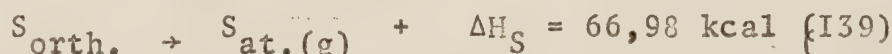
TABLEAU XLIX

composés	$-\Delta H_f^\circ$ expér.	$-\Delta H_f^\circ$ estimées	$-\Delta H_f^\circ$ estimées d'après l'équation
P_4S_{10}	73,9	73,9	74,1
P_4S_9	-	69,9	68,8
P_4S_7	60,6	61,6	58,0
P_4S_5	50,5	49,5	47,4
$(PS)_n$	-	10,7 n	10,5 n
P_4S_3	36,9	36,9	36,7
$(P_2S)_n$	-	12,45 n	15,7 n

XI - ETUDE DES SULFURES (PS)_n ET (P₂S)_n

La faible solubilité, le manque de stabilité de ces deux sulfures de phosphore (PS)_n et (P₂S)_n rendent très difficile, sinon impossible, la détermination directe de leur molécularité. Par contre, la connaissance de leur enthalpie de formation nous a permis cette détermination, et avec l'aide des structures moléculaires des autres sulfures de phosphore, de proposer une structure possible.

Les énergies E des liaisons P=S, P-S et P-P sont peu connues ou inconnues, mais nous avons pu les calculer à l'aide des enthalpies de formation des sulfures P₄S₁₀, P₄S₇, P₄S₅ et P₄S₃, dont les structures moléculaires sont bien précises. Les chaleurs de formation des atomes de S et de P, à l'état gazeux, en prenant le soufre orthorhombique et le phosphore blanc comme états de référence, sont :



La détermination des énergies de liaison a consisté à résoudre le système d'équations à 3 inconnues :

$$4 \Delta H_P + 10 \Delta H_S - 4 E_{P=S} - 12 E_{P-S} = \Delta H_f^\circ (P_4S_{10})$$

$$4 \Delta H_P + 7 \Delta H_S - 2 E_{P=S} - 10 E_{P-S} - E_{P-P} = \Delta H_f^\circ (P_4S_7)$$

$$4 \Delta H_P + 5 \Delta H_S - E_{P=S} - 8 E_{P-S} - 2 E_{P-P} = \Delta H_f^\circ (P_4S_5)$$

$$4 \Delta H_P + 3 \Delta H_S - 6 E_{P-S} - 3 E_{P-P} = \Delta H_f^\circ (P_4S_3)$$

Nous avons trouvé :

$$E_{P=S} = 68 \text{ kcal}$$

$$E_{P-S} = 66 \text{ kcal}$$

$$E_{P-P} = 53 \text{ kcal}$$

Nous pouvons rappeler que M.J. HUGGINS a donné pour les énergies de liaison P-S et P-P, respectivement, les valeurs 55 et 50 kcal/mole (142). La différence avec nos résultats peut s'expliquer par les diverses structures des composés phosphorés et soufrés envisagés.

Dans le tableau L suivant, nous avons comparé les valeurs expérimentales des enthalpies de formation à celles déterminées théoriquement, à l'aide de nos valeurs des énergies de liaison.

TABLEAU L

Composés	- ΔH_f° expérimentales kcal/mole (a)	- ΔH_f° calculées kcal/mole
P_4S_{10}	91,5	93,5
P_4S_7	78,2	79,4
P_4S_5	68,1	67,5
P_4S_3	54,5	53,4

(a) : état de référence : P blanc α

Pour le sulfure de phosphore P_4S_9 , le calcul précédent donne une enthalpie de formation de - 92,5 kcal/mole, soit légèrement supérieure à celle estimée graphiquement : - 87,5 kcal/mole.

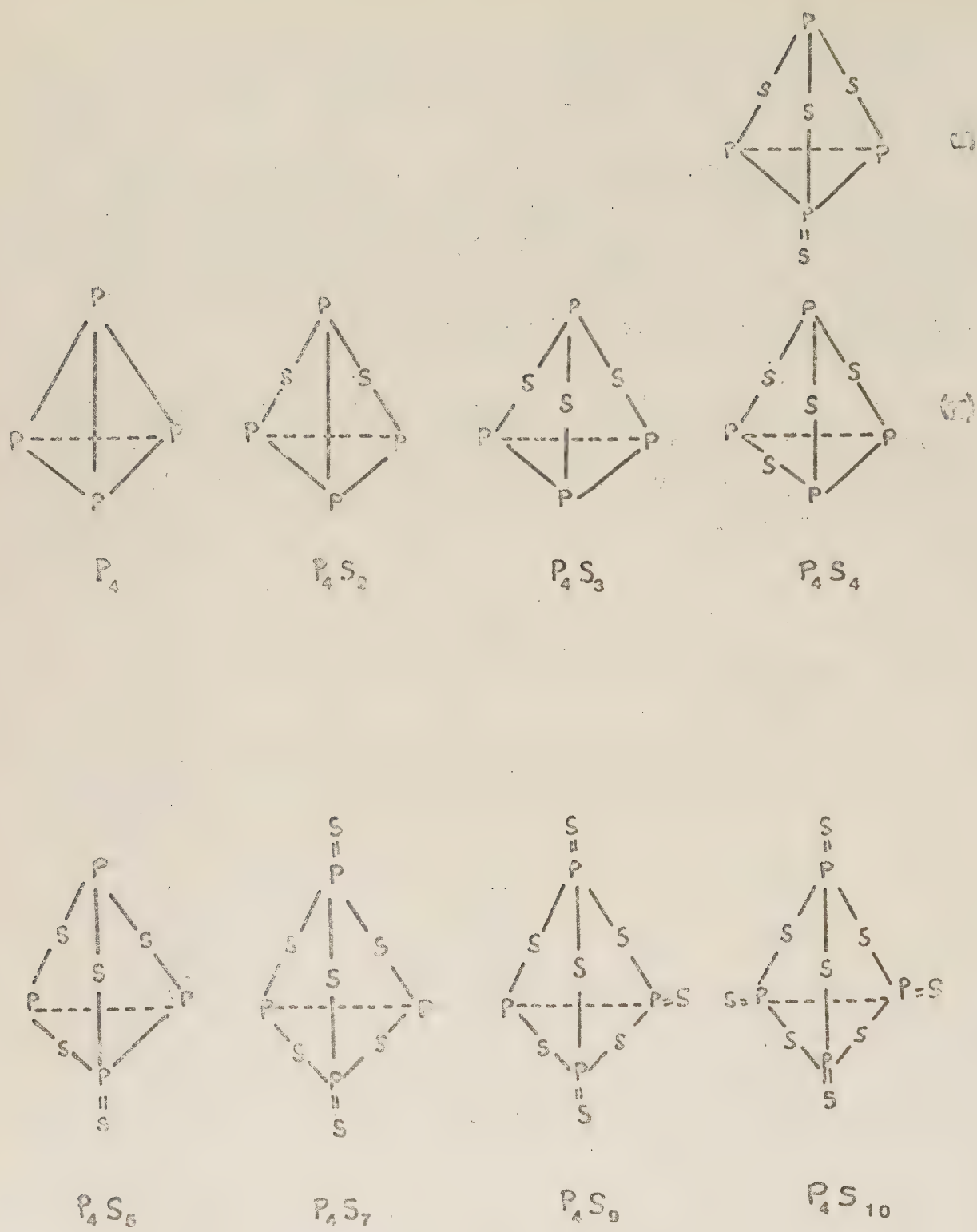


FIG XXXI

Par analogie avec les sulfures de phosphore P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 et P_4S_3 , dont les structures en cage dérivent de celle du phosphore tétraédrique, nous avons pensé logiquement que les sulfures $(P_2S)_n$ et $(PS)_n$ présentaient une structure analogue, et existaient sous les formes P_4S_2 et P_4S_4 (figure XXXI, page 176). Dans ce cas, les deux atomes de soufre présents dans la molécule de P_4S_2 doivent obligatoirement être placés entre deux atomes de phosphore, si on regarde les structures du phosphore et du trisulfure P_4S_3 .



$$\text{avec } \Delta H_f^\circ = 4 \Delta H_P + 2 \Delta H_S - 4 E_{P-S} - 4 E_{P-P}$$

$$\text{soit } \Delta H_f^\circ = -41,4 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur de l'enthalpie de formation, calculée à partir de l'hypothèse précédente, est très voisine de celle estimée graphiquement ($-42,5$ kcal/mole).

Le tétraphosphore P_4S_4 peut présenter, théoriquement, les deux structures représentées sur la figure XXXI. Le calcul ne permet malheureusement pas de lever cette indétermination. En effet :

$$\text{- cas (I) : } \Delta H_{f_I}^\circ = 4 \Delta H_P + 4 \Delta H_S - E_{P=S} - 6 E_{P-S} - 3 E_{P-P}$$

$$\Delta H_{f_I}^\circ = -54,4 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{- cas (II) : } \Delta H_{f_2}^\circ = 4 \Delta H_P + 4 \Delta H_S - 8 E_{P-S} - 2 E_{P-P}$$

$$\Delta H_{f_2}^\circ = -65,4 \text{ kcal/mole}$$

Ces deux valeurs $\Delta H_{f_I}^\circ$ et $\Delta H_{f_2}^\circ$ sont également diffé-

rentes de la valeur estimée graphiquement (- 60,4 kcal/mole), mais sont, cependant, du même ordre de grandeur.

En conclusion, la connaissance des énergies des liaisons entre les atomes de P et de S permet de donner une valeur très approchée des enthalpies de formation des sulfures de phosphore, et d'avancer l'hypothèse que la structure de tous les sulfures de phosphore dérive de celle du phosphore blanc. Cependant, les énergies de liaison ont des valeurs trop peu différentes les unes des autres, pour permettre de trancher entre les deux structures possibles pour le composé P_4S_4 ; toutefois, les spectres d'absorption infrarouge de ce sulfure de phosphore présentent les bandes de vibration caractéristiques de la liaison P=S, nous pensons donc que la structure (I) est plus vraisemblable que la structure (II).

CHAPITRE VII

INDICATIONS CONCERNANT LA MANIPULATION ET LE STOCKAGE DES DIFFERENTS SULFURES DE PHOSPHORE

Les sulfures de phosphore sont spontanément inflammables à l'air, à une température voisine de leur point de fusion. Ils ne s'enflamment pas à la température ambiante par frottement. Les explosions et les incendies ne se sont produites qu'en présence de morceaux de fer ou de particules métalliques.

Il est recommandé que toute opération de broyage ou de manutention soit faite en atmosphère inerte. La concentration en gaz inerte doit être supérieure à 90 % pour supprimer tout danger d'inflammation.

La toxicité du phosphore et de ses composés a été étudiée (II5, II6).

Le trisulfure de tétraphosphore est un poison peu violent. On a signalé, cependant, plusieurs cas d'empoisonnement dus à des allumettes au trisulfure (II7). Son contact peut provoquer de l'eczéma (II8).

Par hydrolyse, les sulfures de phosphore dégagent de l'hydrogène sulfuré. Il est recommandé de travailler sous une hotte bien ventilée.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord tracé le diagramme de phases des systèmes binaires soufre-phosphore blanc et soufre-phosphore rouge, ce dernier étant étudié pour la première fois. Nous avons opéré par courbe d'échauffement. Le domaine de température étudié se situe entre -100 C et +600 C. De cette étude, nous concluons qu'il existe trois sulfures de phosphore à fusion congruente : P_4S_{10} , P_4S_7 et P_4S_3 , et quatre sulfures de phosphore à fusion non congruente : P_4S_9 , P_4S_5 , P_4S_4 et P_4S_2 , dont les températures de décomposition sont respectivement : 260 C, 166 c, 30 C et -30 C.

Les sulfures P_4S_{10} , P_4S_7 et P_4S_3 présentent une modification allotropique qui est stable au dessus de 177 C pour le premier, 242 C pour le deuxième et 40 C pour le troisième. Si cette dernière forme avait déjà été aperçue, nous avons montré l'existence des deux autres pour la première fois. Nous avons confirmé l'existence d'une phase amorphe de composition P_4S_5 , bien que celle-ci n'apparaisse pas sur le diagramme de phases.

Les nouvelles formes allotropiques des sulfures de phosphore P_4S_{10} , P_4S_7 et P_4S_5 ont été obtenues par trempe de la vapeur du sulfure correspondant sur une paroi refroidie à la température de l'air liquide. Nous avons également obtenu la forme de haute température du sulfure P_4S_7 par trempe à partir de l'état fondu. Nous avons indiqué plusieurs méthodes de préparation de la forme stable au dessus de 40 C du trisulfure de tétraphosphore : la méthode la plus intéressante, semble-t-il, consiste à tremper un mélange de composition P_4S_6 , et à traiter ce dernier par l'eau bouillante.

Les formes de haute température des sulfures de phosphore sont instables à la température ambiante, elles se transforment par action de la chaleur ou des solvants à l'ébullition.

L'action des solvants ne nous a pas permis de déterminer leurs masses moléculaires.

Nous avons montré que la présence de ces formes allotropiques, dans les échantillons, modifiait leur réactivité. Nous avons expliqué, grâce à elles, les anomalies maintes fois signalées, à savoir des temps de réaction plus ou moins longs, des propriétés physiques et chimiques différentes suivant l'origine du sulfure.

Faute de monocristaux, nous avons déterminé les systèmes cristallins dans lesquels cristallisent les formes sublimées des sulfures P_4S_{10} et P_4S_7 par diffraction de rayons X, à partir de leur diagramme de poudre, en utilisant la technique de l'étalon interne. La forme sublimée du décasulfure de tétraphosphore cristallise dans le système cubique centré, avec un paramètre de 17,54 Å. La forme sublimée de l'heptasulfure cristallise dans le système orthorhombique, avec les paramètres : $a = 11,46$ Å , $b = 11,50$ Å et $c = 8,19$ Å.

Par spectrophotométrie infra-rouge, au moyen de pastilles de bromure de potassium, nous avons montré que ces deux dernières formes existent à l'état polymérisé. Les différentes molécules des monomères sont reliées entre elles par des liaisons soufre-soufre, liaisons faisant intervenir les atomes de soufre terminaux de la molécule initiale. Cela se traduit, sur leur spectre d'absorption infra-rouge, par l'apparition de deux bandes caractéristiques : l'une vers 640 cm^{-1} et l'autre entre 470 et 480 cm^{-1} .

Nous avons, aussi, pour nos études, préparé les différents sulfures de phosphore (P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_4 et P_4S_3) par une méthode originale : action de la chaleur sur des mélanges de décasulfure de tétraphosphore et de phosphore rouge, en tube scellé sous vide ou en atmosphère inerte. Les produits obtenus dépendent, non seulement du rapport molaire P_4S_{10}/P ,

mais aussi de la vitesse de refroidissement des échantillons. Dans le cas des sulfures P_4S_5 et P_4S_4 , le mélange reste en surfusion après refroidissement des échantillons, cependant l'addition de quelques cristaux d'iode au mélange ou un traitement à froid de ce mélange par le sulfure de carbone, permettent leur cristallisation rapide. Cette méthode de préparation du sulfure P_4S_5 , qui consiste à partir de P_4S_{10} et de phosphore rouge, présente ainsi un grand avantage sur celles connues jusqu'à présent : elles se faisaient en solution et nécessitaient un temps de plusieurs jours. Nous avons également obtenu le sulfure P_4S_7 par addition d'iode à une solution de phosphore blanc et de soufre dans le sulfure de carbone.

Nous avons, en outre, préparé le disulfure de tétraphosphore P_4S_2 par action du phosphore blanc sur le trisulfure P_4S_3 , à une température inférieure à $-30^\circ C$.

Nous avons étudié quelques propriétés chimiques et physiques des sulfures de phosphore P_4S_9 et P_4S_4 , peu connus jusqu'alors, en particulier leur réactivité vis-à-vis des acides et des bases, leur stabilité à la chaleur et aux solvants, leurs spectres d'absorption infra-rouge.

Pour les besoins de notre étude, nous avons donné les distances interréticulaires des sulfures P_4S_9 , P_4S_4 et P_4S_2 . Pour le dernier composé, nous avons utilisé l'appareil à froid de STOE ; à l'aide d'une série de programmes mis au point au laboratoire de minéralogie de LYON, nous avons trouvé que ce sulfure de phosphore cristallise dans le système triclinique, avec les paramètres :

$$\begin{array}{ll} a = 12,53 \text{ \AA} & \alpha = 70,5^\circ \\ b = 12,68 \text{ \AA} & \beta = 61,3^\circ \\ c = 12,72 & \gamma = 66,3^\circ \end{array}$$

Nous avons également donné le diagramme de poudre, ainsi que son indexation, de l'oxysulfure de phosphore $P_4O_6S_4$, non publié jusqu'à présent.

Enfin, nous avons terminé notre travail par la détermination des enthalpies de formation des deux formes du décasulfure de tétraphosphore, de l'heptasulfure de tétraphosphore monoclinique, du pentasulfure de tétraphosphore cristallisé et du trisulfure de tétraphosphore monoclinique, ceci par combustion dans l'oxygène. Cette méthode classique n'avait jamais été utilisée pour l'étude de composés contenant du phosphore et du soufre. Nos résultats, moyennant quelques précautions, sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature. La détermination des enthalpies de transition de l'heptasulfure orthorhombique et du pentasulfure amorphe n'a pu être réalisée par cette méthode. Nous avons estimé les enthalpies de formation des sulfures P_4S_9 , P_4S_7 et P_4S_2 ; et, à partir de ces valeurs, nous avons proposé une structure moléculaire de ces composés, dérivée de la structure tétraédrique du phosphore blanc.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - MARGGRAF, Misc. Berolin, 1740, 6, 54.
- 2 - MELLOR, Comprehension trature in inorganic and theoretical chemistry, vol. III, p. 1047-54, longmans Green, London 1928.
- 3 - A. STOCK et K. THIEL, Ber., 1905, 38, 2720.
- 4 - A. STOCK et W. SCHARFENBERG, Ber., 1908, 41, 558.
- 5 - A. STOCK et H. VAN BEZOLD, Ber., 1908, 41, 657.
- 6 - A. STOCK, Ber., 1909, 42, 2062.
- 7 - A. STOCK, Ber., 1910, 43, 150.
- 8 - A. STOCK, Ber., 1910, 43, 414.
- 9 - A. STOCK, Ber., 1910, 43, 1223.
- 10 - A. STOCK et K. FRIEDERICI, Ber., 1913, 46, 1380.
- 11 - W.D. TREADWELL et C. BEELI, Helv. Acta, 1935, 18, 1161.
- 12 - R. FOERTHMANN et A. SCHNEIDER, Z. Phys. Chem., 1966, 49, 22.
- 13 - J.R. VAN WAZER, Phosphorus and its compounds, Inter-science Publishers Inc., New-York, 1958, vol. I.
- 14 - H.G. BECKERS et W. KUCHER, Angew. Chem., 1959, 71, 163.
- 15 - M. SCHMIDT, Angew. Chem., 1961, 73, 394-8.
- 16 - R. BOULOUCH, C.R. Acad. Sci., Paris, 1906, 142, 1045.
- 17 - K. HOEDRITZER et J.R. VAN WAZER, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 683-690.
- 18 - R. MALINOWSKI et B. SLEDZINSKI, Przemyst Chem., 1966, 45 (7), 398-9.
- 19 - LUBRIZOL CORP., Brit. 1.090.305, 8 nov. 1967, U.S. Appl. 19 oct. 1965.
- 20 - A. ROZANSKI, H.N. MILLER et H.H. HOROWITZ, U.S. 3.328.360, 27 juin 1967, Appl. 6 juil. 1962.
- 21 - SMALHEER, Petrol Process, U.S., 1962, 7 n°12, 17.804.
- 22 - WILLIAMS, Engin. Mining Journal, 1927, 124, 456.
- 23 - STANDARD OIL CO, U.S.P. n° 2690.976, 2690.977, 2673;164.

- 24 - A.E. KRETOV et Y.F. KOMISSAROV, J. Gen. Chem., 1935, 5, 328.
- 25 - SHELL DEVELOPMENT CO, U.S.P. n° 2.564.404.
- 26 - KENJI NOGORO et SUMIO, 1965, 476-81.
- 27 - G.A. GERHARDT, W.D. GUITHER, C. WEBER, M.P. MALM, R.P. SFOUP et W.D. RHOADS, J. Heterocyclic Chem., 1966, 3 (1), 79.
- 28 - LIEBIGS, Ann., 1860, 16, II.
- 29 - A. STOCK et K. THIEL, Ber., 1905, 38, 2719.
- 30 - H.L. CLEVER, E.F. WESTRUM et A.S. CORDES, Phys. Chem., 1965, 69, 1214.
- 31 - A. VOS et E.H. WIEBENGA, Proceeding, 1954, 57.
- 32 - A. VOS et E.H. WIEBENGA, C.R. Acad. Sci. Nedl., 1954, 57, 8-497.
- 33 - A. VOS, R. OLTROF, F. VAN BOLHUIS et R. BOTTERWEG, Acta Cryst., 1965, 915, 864-7.
- 34 - A.G. KNAPSACK (par H. NIERMANN et H. HARNISCH), Ger. I.222.480 (Cl.CO1b), II août 1966, Appl. 19 sept. 1967.
- 35 - S. ROBOTA (HOOKER CHEMICAL CORP), U.S. n°3.282.653 (Cl. 23-273), I nov. 1966, Appl. 25 fév. 1963.
- 36 - A. STOCK et K. THIEL, Ber., 1908, 41, 657.
- 37 - G. PEROT, Chim. Ind., 1962, 87, 78-86.
- 38 - LEMOINE, Thèse Paris 1865.
- 39 - V. et C. MEYER, Ber., 1879, 12, 609.
- 40 - MONSANTO CHEMICAL CO, U.S. 2.794.705, 4 juin 1957.
- 41 - O.C. JONES, U.S.P. 2.569.128 (1951), Brit. Pat. 652.514 (1951).
- 42 - A.G. KNAPSACK, A.G. GRIESHEIM (par H. NIERMAN, H. HARNISH et J. CREMER), Ger. I.195.282, 24 juin 1965.
- 43 - A.G. KNAPSACK, Ger. I.216.855, 18 mai 1966.
- 44 - J. CREMER, Chem. Ingr. Tech., 1965, 37 (7), 705-9.
- 45 - V.V. ILLARIONOV, T.I. SOKOLOVA et S.I. VOLFKOVICH, Bull. Sci. Acad. URSS, Classe Sci. Chim., 1945, 94-103;
- 46 - A. STOCK, Ber., 1910, 43, 1223.
- 47 - HOOKER CHEMICAL CORP. (par J.H. BROWN et M.N. MEAD), Ger. I.171.863, II juin 1964.

- 48 - VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld, Fr.I.440.
482, 27 mai 1966;
- 49 - RAMME, Ber., 1879, 12, 940.
Ber., 1879, 12, 1350.
- 50 - ISALBERT, Compt. Rend., 1886, 102, 1326.
- 51 - J. HAI, Ber., 1911, 44, 1229.
Ber., 1911, 44, 1725.
- 52 - PAULI, Liebigs Ann., 1857, 101, 41.
- 53 - DODONOW et MEDOX, Ber., 1928, 61, 1767.
- 54 - N.K. BLITZNYUK, B.Ya. LIBMAN, P.V. VERSHININ, P.S.
KHOKHLOV, A.I. BEIM, G.V. DOTHEV et Ya. A. MANDEL'BAUM,
URSS 175.050; 21.sept. 1965.
- 55 - A. PITOCHELLI, Dissertation Abst., 1958, 18, n°1728, 1608.
- 56 - L. MALATESTA et F. LAVERONE, Gazz. Chim. Ital., 1951,
81, 586-608.
- 57 - P.S. PISHCHIMUKA, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1925, 56, 11.
- 58 - P.S. PISHCHIMUKA, J. Chim. Ukraine, I, 87-9.
Chem. Zent., 1925, 11, 1668.
- 59 - T.W. MASTIN, G.R. NORMAN et E.A. WEILMUNSTER, J. Am.
Chem. Soc., 1945, 67, 1662.
- 60 - C.J. ROMIEUX et H.P. WOHNSEIDLER, Br. Am. I.748.619, 1930.
- 61 - W.W. TRIGGS, Br. Ang. 745.858, 1956.
- 62 - L. MAIER et J.R. VAN WAZER, J; Amer. Chem. Soc., 1962,
84, 3054.
- 63 - A. STOCK et W. SCHARFENBERG, Ber., 1908, 41, 568.
- 64 - A. STOCK et H. VON BEZOLD, Ber., 1908, 41, 657.
- 65 - H. GERDING et H. VAN BREDERODE, Rec. Trav. Chim., 1945,
64, 188.
- 66 - J.C. PERNERT, U.S. 2.577.207, 4 déc. 1951.
- 67 - H. SPECKER, Z. Anorg. Chem., 1950, 261, 116.
- 68 - H. SPECKER, Kolloid Z., 1952, 125, 106.
- 69 - J.A. PRINS et J. SCHENK, Plastica, 1953, 6, 216.
- 70 - J.C. PERNET et J.H. BROWN, Chem. Eng. News, 1949, 27,
2143.
- 71 - T.E. THORPE et A.E.H. TUTTON, J. Chem. Soc. 1886, 49, 833.
- 72 - T.E. THORPE et A.E.H. TUTTON, J. Chem. Soc. 1890, 57, 545.

- 73 - T.E. THORPE et A.E.H. TUTTON, J. Chem. Soc. 1891, 59, 1023.
- 74 - F.C. MIJLOFF et PORTHEINE et C. ROMERS, Rec. Trav. Chim., 1967, 86 (3), 257-62.
- 75 - J.W. LEFFORGUE (MONSANTO CHEMICAL CO.) U.S. 2.824.788, 25 fév. 1958.
- 76 6 HOOKER CHEMICAL CORP., Ger. I.150.659, 27 juin 1963 , U.S. Appl. 25 mai 1959.
- 77 - R.C. GORE, Discussions Faraday Soc., 1950, 9, 138-43.
- 78 - F.N. HOOGE et P.J. CHRISTIAN, Rec. Trav. Chem., 1958, 77, 911.
- 79 - A.R. PITOCELLI et L.F. AUDRIETH, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4458.
- 80 - E. STEGER et H.D. BLECHSMIDT, Spectrochim. Acta, 1968, Part. A, 24 (1), 92-3.
- 81 - K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 1963, 114-5.
- 82 - MONSANTO, U.S.P. n° 2.652.514.
- 83 - A. BESSON, Compt. Rend., 1896, 122, 467.
- 84 - A. BESSON, Compt. Rend., 1896, 123, 884.
- 85 - A. BESSON, Compt. Rend., 1897, 124, 401.
- 86 - L. DELACHAUX, Helv. Chim. Acta, 1927, 10, 195.
- 87 - S. HOUTEN, A. VOS et G.A. WREGERS, Rec. Trav. Chim., 1955, 74, 1167.
- 88 - Y.C. LEUNG, J. WAZER et L.R. ROBERTS, Chemistry and Industry, 1955, 948.
- 89 - Y.C. LEUNG et J. WAZER, Acta Cryst., 1957, 10, 574-82.
- 90 - HASSEL et PETTERSEN, Tids. Kjemi Bergv. Met., 1941, 1, 57.
- 91 - Y.C. LEUNG, J. WAZER, S. VAN HOUTEN, A. VOS, G.A. WIEGERS et E.H. WIEBENGA, Acta Cryst., 1957, 10, 574.
- 92 - D.T. DIXON, F.W.B. EINSTEIN et B.R. PENFOLD, Acta Cryst. 1965, 18 (2), 221-5.
- 93 - H. FALIUS, Naturwissenschaften, 1963, 50, 126.
- 94 - G.A. RODLEY et C.J. WILKINS, J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960, 13, 231-5.
- 95 - J. MAI, Liebigs Ann., 1891, 265, 192.
- 96 - A. HELF, Z. Phys. Chem., 1893, 12, 196.

- 97 - A.W. RALSTON et J.A. WILKINSON, J. Am. Chem. Soc., 1923, 50, 258.
- 98 - R. BOULOUCH, Compt. Rend., 1904, 132, 363.
- 99 - S. VAN HOUTEN et E.H. WIEBENGA, Acta Cryst., 1957, 10, 156-60.
- 100 - R. SRINIVASAN, V. RAGHUTATHY SARMA et G.N. RAMACHANDRAN, Cryst. Crystal Perfect, Proc. Symp., Madras, 1963, 85-98.
- 101 - R. FOERTHEIMANN et A. SCHNEIDER, Naturwissenschaften, 1965, 52 (13), 390-1.
- 102 - H. GIRAN, C.R. Acad. Sci. Paris, 1906, 142, 398.
- 103 - R. BOULOUCH, Compt. Rend., 1902, 135, 165.
- 104 - V.V. ILLARIONOV et T.I. SOKOLOVA, Izvest. Akad. Nauk., S.S.S.A., Fiz. Khim., 1952, 21, 153.
- 105 - HARTLY, W.S. HAMS, J.K. JACQUES, H.F. MOLE et J.C. McCOURREY, Quarterly Reviews, 1963, vol. 8 n° 2, 204.
- 106 - GIRAN, Ann. Chim. Phys., 1903, 30, 203.
- 107 - P.F. CORBETT, J. Soc. Chem. Ind., 1943, 67, 227.
- 108 - O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, "La thermochimie en métallurgie", 1964, p. 256.
- 109 - G. WADDINGTON, S. SUMNER et W.N. HUBBARD, "Experimental Thermochemistry" par Rossini, 1956, Chap. 7, 149.
- 110 - JANAF, Thermochemical Tables, août 1965.
- 111 - P.A.G. O'HARE et W.N. HUBBARD, Trans Faraday Soc., 1966, 62 (10), 2700-15.
- 112 - Y. LACROIX, Analyse Chimique : Interprétation des résultats par le calcul statistique, Masson, Paris, 1962.
- 113 - SWANSON et TATGE, J.C. Nat. Reports, NBS, 1949.
- 114 - J. TIMMERMANS, Phys. Chem. Solids, 1961, 13, 1.
- 115 - ARBEITSSCHUTZ, 1966, 12, 309-13.
- 116 - M. CLINTON API, Toxicol. Rev., Sept. 1948.
- 117 - J.F. BURGESS, Can. Med. Assoc. J., 1951, 65, 567-8.
- 118 - F. BARILLET, Industrie Chimique, 1940, 123-6.
- 119 - F. THEVENT, Bull. Soc. Chim., 1962, 98-101.
- 120 - A. BRADLEY et A.H. JAY, Proc. Phys. Soc. London, 1932, 44, 563.

- I21 - H.P. KLUG et L.E. ALEXANDER, X Ray Diffr. Proc., Wiley and Sons, New-York, 1954, 442.
- I22 - G. CHARLOT, "Les méthodes de la chimie analytique", Analyse Quantitative Minérale, Masson, 4ème éd., Paris, 1961.
 - a) p. 649
 - b) p. 416
- I23 - M. MEISEL et H. GRUNZE, Z. Anorg. allg. Chem., 1970, 373, 265.
- I24 - H. VINCENT, Thèse, Lyon, 1969.
- I25 - GMELINS, Handbuch der anorganischen Chemie, 8 éd., p.567, Phosphore, part C, 1965.
- I26 - M. MEISEL et H. GRUNZE, Z. Anorg. allg. Chem., 1969, 366, 152.
- I27 - HAENDLER et COONEY, Acta Cryst., 1963, 16, I243.
- I28 - P. MICHEL, M. PERRIN et C. BAVOUX, Bull. Soc. Minéral Cristallogr., 1969, 92, 224-5.
- I29 - BURGERS, Reduced Cells Z. Krist., 1957, 109, 42.
- I30 - DE WOLFF, Acta Cryst., 1961, 14, 579.
- I31 - P.W. BRIDGMANN, J. Am. Chem. Soc., 1914, 36, 1344.
- I32 - P.W. BRIDGMANN, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 609.
- I33 - K.K. KELLEY, Bull. U.S. Bur. Mines, 1950, n° 477, Les entropies des substances inorganiques : révision des données.
- I34 - R.E. HARRIS, J. Phys. Chem., 1970, 74, 3102.
- I35 - B. MEYER, D. JENSEN, T. STROYER-HANSEN et T. OOMEN, J. Am. Chem. Soc., non publié, voir : The Sulfur Institute Journal, vol. 6, n° 4, p. 2, Hiver 1970-71.
- I36 - E.D. WEST, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 29.
- I37 - W.L. ROTH, T.D. WITT et A.J. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 2881.
- I38 - A.H. COWLEY, J. Chem. Educat., 1964, 61, 530.
- I39 - PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éd. Masson, Paris, 1961, vol. Soufre, p. 852.
- I40 - O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, la thermochimie en métallurgie, Gautier-Villars, 1964, p. 192.

- I41 - J. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Interscience publishers, Inc. New-York, 1966, p. 33.
- I4 - M.L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4123-26.
- I43 - NBS, selected values of chemical thermodynamic properties, part I, technical note 270-1.

TABLES DES MATIÈRES

INTRODUCTION	I
<u>CHAPITRE I</u> : analyse des sulfures de phosphore	6
I - Mise en solution	6
- attaque par les sels oxydants	6
- attaque par les acides oxydants	6
- attaque par la méthode de Carius	7
- combustion dans un courant d'oxygène	8
- combustion sous pression d'oxygène	11
- attaque par les alcalis	11
II - Dosages	
- détermination gravimétrique du P et S	12
- dosage potentiométrique et précipitation	12
- conductimétrie	13
- Résultats	15
- Conclusion	18
 <u>CHAPITRE II</u> : préparation des sulfures de phosphore	
action de P_4S_{10} sur le P rouge	19
I - Généralités	19
II - Préparations de P_4S_3 , orthorhombique	25
III - Préparations de P_4S_7 , monoclinique	27
IV - Préparation de P_4S_5	31
V - Essais de préparation de P_4S_2	34
- à partir de P_4S_{10} (ou de P_4S_3 , ou de soufre) et de P rouge	35
- à partir de P blanc	35
VI - Conclusions générales	36
 <u>CHAPITRE III</u> : diagramme de phases du système P-S	
I - Introduction	37
- principe	38
- dispositifs expérimentaux	38
II - Diagramme de phases : P-S	39
I - étude du système S- P_4S_{10}	42

2 - étude du système P_4S_{10} - P_4S_7	47
3 - étude du système P_4S_7 - P_4S_3	53
4 - étude du système P_4S_3 -P blanc	57
5 - étude du système P_4S_3 -P rouge	63
III - Conclusion	67

CHAPITRE IV : Étude des formes allotropiques 69

I - Cas du P_4S_{10}	
I - Introduction	69
2 - Etude de la réactivité	
- avec l'alcool	73
- avec l'eau	75
3 - Etude de la sublimation	76
influence des impuretés	77
influence du mélange réfrigérant	81
étude du P_4S_{10} , forme sublimée	
. réactivité	82
. système cristallin	83
. propriétés physiques	93
. infra-rouge	95
4 - Conclusion	101
II - Cas du P_4S_3	
I - Introduction	103
2 - Préparations de la forme haute tempér.	103
3 - Propriétés	105
4 - Conclusion	106
III - Cas du P_4S_7	
I - Préparations	107
2 - Propriétés	109
- infra-rouge	109
- réactivité	111
- action sur le P rouge	112
- étude cristalline	117
- conclusion	121
IV - Cas du P_4S_5	122
Conclusions générales	124

<u>CHAPITRE V</u> : étude des sulfures P_4S_9 , $(PS)_n$, $(P_2S)_n$	I25
I - Sulfure de phosphore P_4S_9	
- préparation	I25
- propriétés	I27
- conclusion	I33
II - Sulfure de phosphore $(PS)_n$	I33
III - Sulfure de phosphore $(P_2S)_n$	I35
- introduction	I35
- calcul de la maille	I37
- conclusion	I45
 <u>CHAPITRE VI</u> : détermination des enthalpies de formation des sulfures de phosphore	 I47
I - Généralités	I47
II - Description de la bombe calorimétrique	I49
III - Préparation de l'essai et mesures	I49
IV - Enthalpie de formation de P_4S_{10} normal	
- combustion du mélange P_4S_{10} - C_6H_5COOH	I55
- combustion du mélange $P+S+C_6H_5COOH$	I57
- étude des résultats à l'aide du calcul statistique	I59
V - Enthalpie de transition du P_4S_{10} sublimé	I60
VI - Enthalpie de formation de P_4S_7 normal	I63
VII - Enthalpie de formation de P_4S_5 cristal.	I65
VIII - Enthalpie de formation de P_4S_3 cristal.	I67
IX - Enthalpies de formation des formes allotropiques de P_4S_7 , P_4S_5 et P_4S_3	I69
X - Estimation des enthalpies de formation de P_4S_9 , $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$	I69
XI - Etude des sulfures $(PS)_n$ et $(P_2S)_n$	I74
 <u>CHAPITRE VII</u> : indication concernant la manipulation et le stockage des composés P-S	 I79
 <u>CONCLUSION</u>	 I80
 Bibliographie	 I84

Vu.

Les membres du jury :

[Handwritten signatures and initials over a horizontal line]
R. W.
[Signature]
[Signature]

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de *Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,*

[Handwritten signature]

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 10 septembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

[Handwritten signature]
J. BOLDIN

